Über
die innere Energie des Isopentans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolf Kleiminger

aus **Teterow.**

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1907.

Referent: Professor Dr. Dieterici.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553618_0038

Einleitung.

Die Frage nach einem einheitlichen Gesetze für alle Zustände einer Substanz (gasförmig, flüssig, fest) oder die Frage nach einer allgemeinen Zustandsgleichung von der Form $f(p, \vartheta, v) = O$ ist namentlich in der neuesten Zeit oft erörtert worden.

Nachdem die experimentelle Forschung gezeigt hatte, daß die Verdichtung der Gase durch den kritischen Zustand hindurch zur Flüssigkeit kontinuierlich vor sich gehe, mußte auch die theoretische Behandlung der Erscheinungen suchen, das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz

(1) $pv = R\vartheta$, — worin p den Druck, v das Volumen, ϑ die ‚absolute' Temperatur bedeutet und R die Gaskonstante ist — so zu erweitern, daß es einen kontinuierlichen Übergang vom Gase zur Flüssigkeit darstellte.

Es ist bekannt, daß diesen Schritt zuerst van der Waals in seiner berühmten Arbeit: Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes tat und in seiner Gleichung

(2) $\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\vartheta$, — worin p, v, R, ϑ die obigen Bedeutungen haben, b als eine durch das Kernvolumen der Moleküle bestimmte Größe und $\frac{a}{v^2}$ als Kohäsionsdruck, d. h. die Größe, die die Anziehung der Moleküle der Substanz unter einander mißt, bestimmt

sind, eine Zustandsgleichung aufstellte, von der Boltzmann sagt, daß sie einen so glücklichen Griff darstelle, daß es nur schwer gelingen werde, eine bessere Gleichung zu finden.

Abweichend von van der Waals hat Herr Dieterici auf Grund energetischer Betrachtungen die Gleichung

(3) $p = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{\frac{-c\vartheta}{v}}$, worin p, R, v, ϑ wiederum die obigen Bedeutungen haben und $c\vartheta$ eine noch zu bestimmende Temperaturfunktion ist[1]), aufgestellt.

Wenn nun beide Gleichungen (2) und (3) auch qualitativ die beiden Zustände und ihre Änderungen in gesetzmäßiger Weise charakterisieren, so stimmen sie doch quantitativ mit vielen Beobachtungstatsachen nicht überein.

Die bekanntesten Forscher wie Boltzmann, H. A. Lorentz, van der Waals selber, G. Jäger, Reinganum und viele andere haben nun gesucht, statt der Konstanten a und b in der Zustandsgleichung von van der Waals Funktionen von ϑ und v so einzuführen, daß sie den Beobachtungstatsachen entsprächen. Doch gelang es bis jetzt nicht, auf diesem Wege zu einem befriedigenden Resultate zu kommen. Auch verspricht diese Art der Korrektion wenig Erfolg, da man gezwungen ist, durch Bildung von komplizierten Ausdrücken für den Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2} = \pi$ die klaren mechanischen Vorstellungen, die in den van der Waalsschen Konstanten enthalten sind, aufzugeben. Wie schwierig es ist, auf dem Boden der kinetischen Gastheorie diese Vorstellungen zu erweitern, zeigen die Arbeiten von Sutherland und Reinganum[2]).

---

[1]) Annalen der Physik, 5 pg. 58—81.

[2]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1901.

Nun hat Herr Dieterici darauf aufmerksam gemacht, daß alle Folgerungen aus den Zustandsgleichungen (2) und (3), welche sich auf die Wärmevorgänge beziehen, und welche nach der Thermodynamik von dem partiellen Differentialquotienten des Druckes nach der Temperatur oder vom Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ abhängen, mit den Beobachtungen nicht in Übereinstimmung zu bringen sind und hat daher gesucht, einen andern Weg zu betreten.

Die aus der Thermodynamik bekannte Formel

(4) $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_v = \vartheta \left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v - p$, worin U, die innere Energie der Substanz durch den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als $dU = dQ - dA$, d. h. als Differenz der einem System bei beliebiger Änderung zuzuführenden Wärmemenge und der nach außen zu leistenden Arbeit definiert ist, gibt eine bestimmte Beziehung zwischen der Energie, Druck, Temperatur und dem aus der Zustandsgleichung bisher nicht sicher ermittelbaren Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$.

Da nun wahrscheinlich die Energiefunktion — denn die Energie ist eine fundamentale Größe — eine verhältnismäßig einfachere ist als die Druckfunktion, so liegt die Vermutung nahe, daß es vielleicht weniger schwierig ist, die Energiefunktion zu finden als die Druckfunktion. Übrigens weist auch Herr Reinganum[1]) darauf hin, daß vielleicht der einzig mögliche Weg, das Problem der Zustandsgleichung zu lösen, durch die Berechnung der „Ausdehnungswärme“ $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ gefunden werden könne.

---

[1]) Inaugural-Dissertation 1901.

Für ideale Gase ist ja die Energiefunktion durch die einfache lineare Gleichung

(5) $U = c_v \vartheta$, worin c_v, die spezifische Wärme des betreffenden Gases bei konstantem Volumen, konstant, d. h. unabhängig vom Volumen und der Temperatur ist, gegeben. Es fragt sich also: Wie ist diese Gleichung (5) zu einer Gleichung

(6) $U = F(v, \vartheta)$ umzugestalten, so daß sie den Beobachtungen Rechnung trägt und zwar nicht nur für den idealen Gaszustand der Substanz, sondern auch für den Dampf- und flüssigen Zustand.

Würde diese Funktion gefunden sein, so würde aus ihr nach Gleichung (4) auch die Druckfunktion

$p = f(v, \vartheta)$ ermittelbar sein.

Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß man das schwierige Problem: die Aufstellung der Energiegleichung gleich im ganzen Umfange wird lösen können, zumal da es sehr schwierig ist, über die innere Energie und ihre Änderungen a priori etwas auszusagen. Man muß sich daher zunächst damit begnügen, empirisch vorzugehen und die Energieänderungen einer Substanz in ihrer Abhängigkeit vom Volumen und Temperatur nach den vorliegenden Beobachtungen zu berechnen, um daraus, beziehungsweise aus den die Änderungen graphisch darstellenden Kurven die Gesetzmäßigkeiten der Energiefunktion abzulesen. Es wird demnach die Charakterisierung von U und das Auffinden der Energiefunktion lediglich auf die Berechnung von $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$, d. h. der Energieänderung mit dem Volumen bei konstanter Temperatur und von $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$, d. h. der Änderung der Energie mit der Temperatur oder der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen — eine Größe, die allgemein mit c_v bezeichnet wird — hinauskommen.

Von diesen Überlegungen ausgehend hat Herr Dieterici zuerst ein Uv-Blatt für Wasser nach seinen Beobachtungen über die Flüssigkeitswärme [1]) des Wassers und denjenigen von Ramsay und Young über die Drucke des Wasserdampfes konstruiert, welches die Energieisothermen in der analogen Weise zur Anschauung bringt, wie im (pv) Blatt der Druck bei konstanter Temperatur als Funktion des Volumens dargestellt wird.

Die Aufstellung einer Gleichung für die Energieisothermen und damit die Auffindung der $U = f(v, \vartheta)$-Funktion war jedoch für Wasser nicht möglich, da die Druckbeobachtungen in der Nähe der kritischen Temperatur fehlten, und damit die für den Gesamtverlauf der Energiekurven sehr wichtigen Energiewerte bei der kritischen Temperatur nicht bestimmt werden konnten.

Weit umfangreichere Beobachtungen sind dagegen für Isopentan C_5H_{12} ausgeführt worden. Hier sind die p-Werte oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur mit großer Genauigkeit von Sydney Young beobachtet worden, und ferner sind die für die Berechnung der Energieisothermen notwendigen Beobachtungen über die Flüssigkeitswärme des Isopentans gerade zu diesem Zwecke von Herrn Dieterici ausgeführt, so daß alle Stücke zur Berechnung dieser Kurven vorliegen. Eine Gleichung für die Energieisothermen des Isopentans ist schon von Herrn Reinganum [2]) aufgestellt. Sie bezieht sich aber lediglich nur auf eine Temperatur etwas oberhalb der kritischen.

Auf Anregung von Herrn Professor Dieterici habe ich es nun versucht, für alle Temperaturgebiete die Energieisothermen für C_5H_{12} zu berechnen, um dadurch ein Bild von den Änderungen der Gesamtenergie sowohl mit der Temperatur wie mit dem Volumen zu geben.

---

[1]) Annalen der Physik 1905, 16, p. 920.

[2]) Annalen der Physik 1905, pag. 1026.

Hierbei wähle ich einen ähnlichen Weg, wie ihn Herr Dieterici bei der Berechnung der Energieisothermen des Wassers eingeschlagen hat, indem ich untersuche:

I. Die Energiesättigungskurve des Isopentans.

a) Berechnung derselben aus spezifischer Wärme (im Sättigungszustand) und innerer Verdampfungswärme.

b) Berechnung durch das Verhältnis der Verdampfungswärme zur äußeren Arbeit und eine dieses Verhältnis darstellende empirisch gefundene Formel.

c) Schlüsse über den Verlauf und das Verhalten der Energiesättigungskurve.

II. Die Ausdehnungswärme $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta}$ in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Volumen außerhalb des Sättigungsgebietes.

III. Die Integration der Ausdehnungswärme.

a) Berechnung und Darstellung der Energieisothermen.

b) Bestimmung der Werte für die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen

1. unterhalb der kritischen Temperatur,
2. oberhalb der kritischen Temperatur.

IV. Die theoretischen Folgerungen aus den nach den Beobachtungen berechneten U-Werten.

I.

Die Energiesättigungskurve des Isopentans.

Als willkürliches Nullniveau der Energie sei die Energie des flüssigen Isopentans bei der Temperatur 0^0 Celsius gewählt. Auf Grund dieser Festsetzung ist man nun imstande, mittelst der Bestimmungen von Sydney Young über die Volumina des flüssigen Isopentans unter dem Sättigungsdruck bei verschiedenen Temperaturen und der Beobachtungen von Herrn Dieterici über die mittlere ‚innere' spezifische Wärme dieser Substanz, den Überschuß der Energie über das oben definierte 0-Niveau für alle Temperaturen bis zur kritischen hin im Sättigungszustand der Flüssigkeit anzugeben.

Denn die ‚innere' spezifische Wärme — nach der von Herrn Dieterici eingeführten Bezeichnung — ist definiert durch

$c_{is} = \left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_s$, wobei durch den Index s angedeutet werden soll, daß wir es mit den Sättigungswerten der in Betracht kommenden Größen zu tun haben — oder die Energie selber durch

(1) $U = \int_{273}^{\vartheta} c_i \, d\vartheta$, indem die Grenzen in Übereinstimmung mit dem oben definierten Nullniveau gewählt sind. Da c_i in den Angaben von Herrn Dieterici[1])

[1]) Annalen der Physik 12, pg. 175.

durch seinen Mittelwert c_{im}, den es zwischen 273° absolut und ϑ hat, bestimmt ist, so ist dieses Integral ausführbar:

(1′) $U_1 = c_{im} t$ oder die ‚relative' Energie, die eine Substanz bei irgend einer Temperatur in dem Sättigungszustand einer Flüssigkeit hat, ist durch das Produkt aus c_{im} und der Temperatur in Celsius-Graden gegeben.

Nun hat weiter der gesättigte Dampf über der gesättigten Flüssigkeit einen Energieüberschuß gleich der ‚inneren' Verdampfungswärme, die wir mit ϱ_t bezeichnen. Folglich ist auch für das jeweilige Dampfvolumen, dessen Größen auch den Youngschen Tabellen entnommen werden können, die Energie durch die Formel

(2′) $U_2 = c_{im} t + \varrho_t$ darstellbar.

Hierbei ist zwar ϱ nicht durch direkte kalorimetrische Versuche bestimmt, es kann aber nach der Formel der Thermodynamik

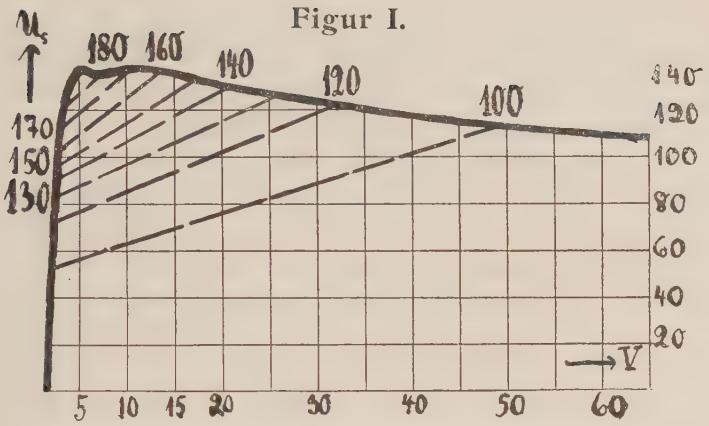
$$\varrho = r - A = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2 - v_1) - p_s (v_2 - v_1) \text{ oder}$$

(3) $\varrho = (v_2 - v_1) \left(\vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s \right)$ ermittelt werden, da die nötigen Daten: Temperatur ϑ, Sättigungsdruck p_s und spezifische Volumina im Sättigungszustand durch die Youngschen Messungen gegeben sind.

So wäre sowohl für den flüssigen wie für den dampfförmigen Ast der Sättigungszustände U als Funktion von v in je einer Kurve darstellbar, die sich, da für die kritische Temperatur die Verdampfungswärme $\varrho = 0$ wird, also $U_1 = U_2$ im kritischen Zustande zu einer einzigen Kurve vereinigen.

Diese Kurve kann als ‚Energiesättigungskurve' bezeichnet werden, sie stellt die „relative" innere Energie dar, die dem Isopontan bei jeder Temperatur innerhalb des hier angenommenen Temperaturgebietes unter den jeweiligen Sättigungsvoluminis innewohnt.

Figur I.



In Tabelle I sind die aus Gleichung (1′) und (2′) sich ergebenden numerischen Werte für U_1 und U_2 zusammengestellt; v_1 und v_2 sind die von Young gemessenen Sättigungsvolumina.

Ein Blick auf die Figur I, in der die den U_s und v_s Werten der Tabelle I entsprechende Energiesättigungskurve gezeichnet ist, lehrt, daß die hier betrachtete Energie

Tabelle I: $U_s = F(v_s)$.

t° Celsius	v_1 in cm³	U_1 in cal.	v_2 in cm³	U_2 in cal.
0°	1,5644	0	900	79,40
20°	1,6140	10,457	424	85,672
40°	1,6700	21,070	224,2	92,22
60°	1,7335	32,437	128	98,774
80°	1,8050	45,97	78	106,64
100°	1,8950	57,031	49,5	113,66
120°	2,0040	71,786	32,3	122,754
130°	2,0720	78,935	26,1	126,576
140°	2,154	85,230	21,1	129,232
150°	2,2495	91,480	17,15	131,715
160°	2,378	100,196	13,71	135,668
170°	2,555	109,119	10,73	138,74
175°	2,682	112,904	9,34	138,798
180°	2,859	116,417	7,95	137,662
183°	3,020	118,521	7,04	136,073
186°	3,303	124,338	5,96	136,620
187°	3,500	128,400	5,45	137,674
187,8°	4,266	130,7	4,266	130,700

in der Phase der Flüssigkeit stark wächst mit den spezifischen Volumina bei den verschiedenen Temperaturen. Dieses Wachsen setzt sich dann in der Sättigungsphase des Dampfes eine Zeitlang fort, um nach einigen unregelmäßigen Schwankungen langsam wieder abzunehmen. Es ist anzunehmen, daß die hier auftretenden Maxima und Minima in der Nähe der kritischen Temperatur (es zeigen sich zwei Maxima und ein Minimum im Intervall 170^0—$187{,}8^0$ C) durch ungenaue Beobachtungen hervorgerufen sind. Ob diese Ungenauigkeiten nun durch die c_{im}-Werte, die gerade in der Nähe der kritischen Temperatur stark wachsen, oder durch die ϱ-Werte hervorgerufen ist, ist unbestimmt; jedenfalls scheint, da die oben angeführte Berechnung von ϱ wegen der unsicheren Volumendifferenz $(v_2—v_1)$ leicht Gefahr läuft, ungenau zu werden, ein Vergleich mit einer auf anderm Wege gefundenen Berechung von ϱ wünschenswert.

Aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie folgt, daß die Verdampfungswärme einer Substanz

$r = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2—v_1)$, worin die rechtsstehenden Größen die schon erwähnten Bedeutungen haben, ist und die hierbei von der Substanz geleistete äußere Arbeit sich als $A = p_s (v_2—v_1)$ darstellt. Dividiert man beide Größen durch einander, so würde $\frac{r}{A}$ den reciproken Wert des „Nutzeffektes“ — nach einer von Herrn Dieterici benutzten Bezeichnung — der isothermen Verdampfungswärme liefern. Er stellt sich dar als

(4) $\frac{r}{A} = \frac{\vartheta}{p_s} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s)$. Da die Arbeit nach $A = p_s (v_2—v_1)$ berechenbar ist und durch Ausgleichen dieser Arbeitsgröße in einer Kurve ziemlich

genaue Werte erzielt werden können, die $\frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ aber auch durch Kurvenausgleichung annähernd genau gefunden werden können, so liefert diese Formel (4) ein zweites Mittel, die Verdampfungswärme r zu bestimmen, aus der sich dann ϱ durch Abzug der Arbeitsgröße sofort ermitteln läßt.

Ein derartiger Weg zur Bestimmung von ϱ würde prinzipiell von der in a) eingeschlagenen Rechnungsart nicht abweichen, wenn man nicht imstande wäre für $\frac{r}{A}$, den reciproken Wert des Nutzeffektes oder für die Größe $\vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ einen Ausdruck zu bilden, der nur von ϑ abhängig ist.

So fand Herr Dieterici für Wasser den Wert des Nutzeffektes

(5) $\frac{r}{A} = \frac{7{,}4\vartheta_x}{\vartheta}$ oder $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = 7{,}4\vartheta_x$, wo ϑ_x die kritische Temperatur des Wassers bedeutet, und konnte nachweisen, daß diese Formel auch mit zwar empirisch gefundenen, aber für alle Stoffe geltenden Beziehungen, die den kritischen Zustand betrafen, in Übereinstimmung war.

Denn einmal hat Sydney Young in einer Arbeit darauf hingewiesen, daß im kritischen Zustand die Beziehung

(6) $\frac{R\vartheta_x}{v_x p_x} = 3{,}7$ für alle ‚normalen' Substanzen bestehe — ein Gesetz, das sich auch in der Form aussprechen läßt: Im kritischen Zustand ist bei allen Stoffen das Volumen um das 3,7fache kleiner als bei einem idealen Gase unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen (da ja für ideale Gase nach dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze die rechte Seite = 1 werden müßte).

Dieser ersten für den kritischen Zustand geltenden Regel hat dann Herr Dieterici eine zweite an die Seite gestellt, die besagt, daß das Produkt aus dem Spannungskoeffizienten multipliziert mit dem halben Volumen im kritischen Zustand gleich der Gaskonstante ist, oder daß

(7) $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_{\varkappa} = \frac{R}{\frac{1}{2} v_{\varkappa}}$ für alle Substanzen gültig ist. Da nun aus dem Boyleschen Gesetze für ideelle Gase sich $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_{v = v_{\varkappa}} = \frac{R}{v}$ ergibt, so würde man diese Regel auch so fassen können: Es ist der Spannungskoeffizient $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)$ in der Nähe der kritischen Temperatur genau doppelt so groß, wie er bei idealen Gasen unter denselben Bedingungen sein würde.

Endlich macht noch van der Waals darauf aufmerksam, daß bei jeder Temperatur der mittlere Spannungskoeffizient, genommen zwischen den Sättigungsvolumina, gleich der Zunahme der Sättigungsspannung $\frac{d p_s}{d \vartheta}$ ist, woraus [1]) für das kritische Volumen folgt:

(8) $\left(\frac{\delta p_s}{\delta \vartheta}\right)_{v = v_{\varkappa}} = \left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_{v = v_{\varkappa}}$.

Diese drei Regeln lassen durch geeignete Kombination nun einen Ausdruck für $\vartheta^2 \frac{d}{d \vartheta} (\ln p_s)$ im kritischen Zustand berechnen: Unter Berücksichtigung von (8) geht (7) über in

(7′) $\left(\frac{\delta p_s}{\delta \vartheta}\right)_{v_{\varkappa}} = \frac{R}{\frac{1}{2} v_{\varkappa}}$, eine Gleichung, die in Kombination mit (6)

---

[1]) Vergleiche auch C. Dieterici, Ann. d. Physik 12, p. 146.

$$3{,}7 = \frac{R\vartheta_x}{p_x \frac{2R}{\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_x}} = \tfrac{1}{2}\frac{\vartheta_x}{p_x}\left(\frac{\delta p_s}{d\vartheta}\right)_x = \tfrac{1}{2}\vartheta_x \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$$

und damit

$\vartheta_x \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ 7,4 berechnen läßt. Multipliziert man diesen Ausdruck auf beiden Seiten mit ϑ_x, so sieht man aus

(8) $\vartheta_x^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ 7,4 ϑ_x, daß die Bedingungen für den kritischen Zustand in keinem Widerspruch mit der von Herrn Dieterici aufgestellten Formel (5) steht.

Es fragt sich nun, ob diese empirisch für das Temperaturintervall t 150 bis $t = t_x$ 365° gefundene Formel (5) auch auf die Verhältnisse beim Isopentan Anwendung finden kann; ob also auch bei C_5H_{12} durch

$\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = \text{const.} = 7{,}4\ \vartheta_x$ der reziproke Nutzeffekt darstellbar ist.

Eine Berechnung der Größen $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ ist in Tabelle II ausgeführt; man erkennt sofort, daß eine derartig einfache Beziehung für Isopentan keine Gültigkeit hat. Vielmehr zeigen die in Tabelle II unter beobachtet stehenden Werte für $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, ein ausgesprochenes Minimum bei $t = 110^0$ Cels. $= 383^0$ abs. und zwar derart, daß die Zuwachse nach beiden Seiten hin bei gleichen Temperaturintervallen dieselben sind.

Einem solchen Verlaufe würde die Formel (5) nicht genügen. Ebenso wenig würde die von Rankime zuerst aufgestellte, von Herrn Juliusburger[1]) weiter diskutierte Formel befriedigende Resultate liefern:

[1]) Annalen d. Physik 3, 1900.

(10) $\ln p_s = A - \frac{B}{\vartheta} - C \ln \vartheta$ (Rankimesche Formel).

Denn nach dieser würde

$\frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s) = \frac{B}{\vartheta^2} - \frac{C}{\vartheta}$ werden; mithin müßte

$\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s) = B - C\vartheta$ sein. Demnach müßte, wenn die Rankimesche Formel hier Anwendung finden sollte, der Ausdruck $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s)$ eine lineare Funktion von ϑ sein — eine Funktion, die niemals ein Maximum oder Minimum haben kann.

Tabelle II: $\frac{r}{A} = \frac{1}{\vartheta} F(\vartheta)$.

ϑ in Celsius	$\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s)$ berechn.	$\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s)$ beob.
5°	3212	3233
15°	3181,7	3186,9
25°	3139	3145
35°	3108	3108,7
45°	3076,2	3076,46
55°	3048,9	3048,84
65°	3026,4	3025,82
75°	3007,4	3007,4
85°	2994,3	2993,6
95°	2983,4	2984,4
105°	2979,1	2979,7
110°	2979,2	2979,2
115°	2979,3	2979,7
125°	2984,3	2984,4
135°	2996,3	2993,6
145°	3007,4	3007,4
155°	3026,1	3025,8
165°	3052,2	3048,8
173°	3073,2	3070,6
178°	3087,6	3085,6
181,5°	3098,5	3097,0
184°	3109,6	3105,3
185°	3110,9	3108,7
186°	3111,0	3112,0
187°	3112,6	3115,7
187,8°	—	3118,5

Da die vorliegenden Formeln also keine genügende Abhängigkeit des Ausdruckes $\vartheta^2 \frac{dp_s}{d\vartheta}$ von der Temperatur geben, und eine solche sicher in Rücksicht auf die in Tabelle II zusammengestellten Werte vorhanden ist, habe ich nach einer Beziehung zwischen beiden Größen gesucht.

Da eine stetige Zunahme vom Minimum aus nach beiden Seiten hin stattfindet, so hat man es notwendig mit einer Kurve zu tun, deren Normale im Minimum eine Symmetrieaxe ist. Derartige Kurven gibt es nun mehrere; eine Mittelpunktskurve kann es nicht sein, da in diesem Falle bei $t = 110^0$ neben dem Minimum auch ein Maximum eintreten müßte, was aus den Angaben nicht hervorgeht. Der Einfachheit halber nahm ich nun an, unsere Kurve wäre eine Parabel, deren Scheitelpunktskoordinaten die Temperaturgröße $110 + 273 = 383$ und der Minimalwert 2979,2 des Ausdrucks $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ waren.

Nach der bekannten Parabelgleichung wird hiernach $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) - b = \frac{(\vartheta - a)^2}{c}$, worin $\left.\begin{matrix} a = 383 \\ b = 2972{,}2 \end{matrix}\right\}$ gegeben sind; aus den gegebenen numerischen Werten für $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ und ϑ ließ sich dann auch c berechnen zu $\left\{\begin{matrix} c = 43{,}44 \\ a = 383 \\ b = 2972{,}2. \end{matrix}\right.$

Aus dieser Formel

(11) $\vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = b + \frac{(\vartheta - a)^2}{c}$ berechnet sich nun

$\vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = \frac{b}{\vartheta} + \frac{\vartheta}{c} - \frac{2a}{c} + \frac{a^2}{c \cdot \vartheta}$ oder

(12) $\vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = \frac{b + \frac{a^2}{c}}{\vartheta} - \frac{2a}{c} + \frac{\vartheta}{c} = \alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}.$

Mit Hilfe dieser Formel (12) sind die Werte von $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ in Tabelle II unter berechnet zusammengestellt. Vergleicht man die so gefundenen Größen mit den beobachteten, so sieht man, daß die Werte nicht merklich von einander verschieden sind; die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen.

Integriert man die Gleichung (12), so erhält man

(13) $\ln p_s = \alpha\vartheta + \beta \ln\vartheta - \frac{\gamma}{\vartheta} + \delta.$

Hierin kann δ eine reine Konstante sein oder eine Volumenfunktion; von der Temperatur kann sie nicht abhängen.

Aus

$\delta = \ln p_s - \beta \ln\vartheta - \alpha\vartheta + \frac{\gamma}{\vartheta}$ ergab sich nun numerisch für

$t = 80^0$ Cels.	$\delta = 121{,}469$
$t = 100^0$ Cels.	$\delta = 121{,}468$
$t = 20^0$ Cels.	$\delta = 121{,}444.$

Es ist demnach die additive Konstante δ eine reine Konstante = 121,46, so daß wir zusammenfassend die Konstanten in der empirischen Gleichung (13) bestimmen:

$$(13') \quad \begin{cases} \alpha = 0{,}023 \\ \beta = -17{,}634 \\ \gamma = 6356{,}02 \\ \delta = 121{,}46. \end{cases}$$

Die hier gefundene Formel zeigt nun auch anderseits Ähnlichkeit mit der Rankimschen. Vergleicht man diese Formel

(13) $\ln p_s = \delta - \frac{\gamma}{\vartheta} + \beta \ln\vartheta + \alpha\vartheta$ mit

(10) $\ln p_s = A - \frac{B}{\vartheta} - C \ln\vartheta$, so erkennt man, daß sich (10) von (13) nur dadurch unterscheidet, daß sie

drei Konstanten hat, während (13) vier hat; ihr fehlt das Glied mit ϑ. Der Faktor α ist aber klein $= \frac{1}{43{,}44} = 0{,}023$, so daß das Glied $\alpha \cdot \vartheta$ zwar wegen des großen Wertes von ϑ nicht zu vernachlässigen ist, wohl aber vielleicht als Korektionsglied der Rankimeschen Formel angesehen werden darf.

Es ist nun noch die Frage, ob diese Formel auch in Einklang mit den unter (6), (7) und (8) definierten Regeln für den kritischen Zustand zu bringen ist. Unsere Formel (11) lieferte als Wert für den kritischen Zustand

(14) $\vartheta_{\varkappa}^{2} \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s) = 6{,}8\ \vartheta_{\varkappa}$ und scheint demnach im Widerspruch mit der unter (9) angeführten zu stehen.

Doch weist Herr Dieterici schon[1]) darauf hin, daß die von ihm aufgestellte Formel (6) für Isopentan eine Unregelmäßigkeit in den Grenzen von 5—10% hat; und in der Tat ist diese Differenz sehr beträchtlich:

Es zeigt sich, daß die Formel (7′) nur in soweit gilt, als zu dem kritischen Volumen eine additive Größe von 0,272 hinzugefügt werden muß, der Art, daß für Isopentan

(7″) $\left(\frac{R}{\frac{d p_s}{d\vartheta}}\right)_{\varkappa} = \frac{1}{2}(v_{\varkappa} + 0{,}272)$ ist.

In Kombination mit der Youngschen Formel

$\frac{R\vartheta_{\varkappa}}{p_{\varkappa} v_{\varkappa}} = 3{,}7$ erhält man dann

$$\vartheta_{\varkappa} \frac{d}{d\vartheta} (\ln p_s) = \frac{7{,}4 \cdot 4{,}266}{v_{\varkappa} + 0{,}272} = 6{,}956.$$

Da nun sowohl die Druckmessungen wie auch die Volumenbestimmungen in der Nähe der kritischen Temperatur ziemlich unsicher sind, und um so mehr noch die Druckänderungen mit der Temperatur, so wird eine Differenz zwischen 6,8 und 6,956, die an und für

[1]) Annalen der Physik 12, 1903.

sich wohl beträchtlich ist, nicht überraschen dürfen; sind doch die Werte $\frac{dp_s}{d\vartheta}$ von Sydney Young bei der kritischen Temperatur auch nicht direkt, sondern erst durch Kurvenausgleich gefunden.

Da Formel (13) p_s in seiner Abhängigkeit von der Temperatur gibt, so läßt sich aus ihr auch der Wert von $\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_x^R$ direkt ermitteln, man findet so

$\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_x^R = 2{,}352 - \frac{1}{2}(v_x + 0{,}438)$, während Fomel (8)

$\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_x^R = \frac{1}{2} v_x$ den Wert 2,133 liefert.

Es scheint nach alledem, daß die empirische Formel $\frac{r}{A} = \vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = \alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}$ sich den Beobachtungen so nahe anschließt, daß man sie zur Berechnung der Verdampfungswärme benutzen kann.

Zu einer Berechnung dieser Art ist jedoch zunächst noch die Kenntnis der Arbeitsgröße A, d. i. der von der Substanz geleisteten äußeren Arbeit bei der isothermen Verdampfung, von nöten.

Diese Größe ergibt sich, wie bereits erwähnt, durch die Gleichung

(15) $A = p_s (v_2 - v_1)$, zu deren Berechnung durch die Youngschen Beobachtungen alle Daten gegeben sind. Tabelle III gibt in der ersten Reihe die so gefundenen Arbeitswerte; die zweite Reihe enthält die Arbeitsgrößen, nach dem sie graphisch ausgeglichen sind; Figur II ist auf Grund dieser Werte gezeichnet. Ein Blick auf diese Zeichnung lehrt, daß die nach außen zu leistende Arbeit bei niedrigen Temperaturen langsam mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximum steigt, um von

hier an mit zunehmender Temperatur weit schneller zu fallen.

Herr Dieterici hat nun darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei andern Substanzen die äußere Arbeit bei isothermer Verdampfung nicht kontinuierlich wächst, sondern bei einer gewissen Temperatur ein Maximum hat. Nach den damals vorliegenden Beobachtungen

Tabelle III: $A = F'(\vartheta)$; $\varrho = F(\vartheta)$.

ϑ in Celsius	beob. A in cal.	A nach der Kurve	ϱ beob.	ϱ ber.
0^0	7,365	7,365	79,48	80,48
10^0	7,527	7,527	—	—
20^0	7,6938	7,70	75,18	75,36
40^0	7,893	7,98	70,78	70,00
60^0	8,178	8,18	66,23	66,34
70^0	8,1975	8,23	—	64,05
80^0	8,2436	8,24	61,52	61,75
90^0	8,1992	8,199	—	—
100^0	8,1097	8,11	56,44	56,65
120^0	7,7485	7,80	50,73	50,97
130^0	7,4196	7,501	47,38	47,54
140^0	7,0034	7,003	43,72	43,799
150^0	6,5432	6,543	39,93	40,051
160^0	5,8704	5,87	35,14	35,246
170^0	4,9645	4,96	29,26	29,305
175^0	4,4075	4,41	25,40	25,819
180^0	3,6053	3,607	20,86	20,968
183^0	2,9781	2,981	17,16	17,25
186^0	2,058	2,060	11,87	11,877
187^0	1,533	1,536	8,85	8,855
$187{,}8^0$	0	0	0	0

ergab sich, daß dieses Maximum bei einer Temperatur ϑ_m lag, welche bei allen Stoffen der nahezu gleiche Bruchteil der kritischen Temperatur war und zwar

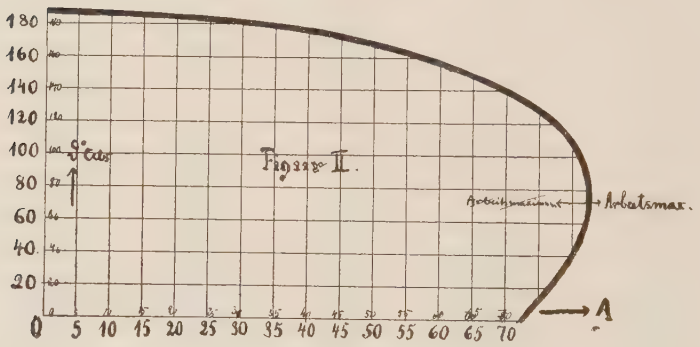
$$(15') \quad \vartheta_m = \frac{1}{1{,}33} \vartheta_k.$$

Die obige Arbeitsberechnung an Isopentan zeigt nun, daß auch für diesen Stoff das empirische Gesetz (15') Gültigkeit hat: Aus den Arbeitsgrößen der Tabelle III ergibt sich als Maximalwert der Arbeit etwa 8,24 cal. bei

einer Temperatur, die zwischen 70° und 80° Cels. liegt; eine genaue Kurvenzeichnung liefert den Wert 73° Cels. für A = 8,253 cal. Bildet man den Quotienten aus kritischer Temperatur und dieser Temperatur, bei der die Arbeit ein Maximum hat, so ergibt sich die Zahl 1,33 — eine Konstante, die genau mit der für viele andere Substanzen gefundenen, in (15′) definierten übereinstimmt.

Will man das Arbeitsmaximum theoretisch darstellen, so hat man, da A eine eindeutige Funktion von ϑ ist,

Figur II.



den Differentialquotienten $\frac{dA}{d\vartheta} = O$ zu setzen; oder es muß, da $A = p_s(v_2 - v_1)$ ist,

$\frac{d}{d\vartheta}(p_s(v_2 - v_1)) = O$ sein. Führt man die Differentiation aus, so wird

$$(v_2 - v_1)\frac{dp_s}{d\vartheta} + p_s\frac{d}{d\vartheta}(v_2 - v_1) = O \text{ oder}$$

$$(15'') \quad \frac{dp_s}{d\vartheta}(v_2 - v_1) = -p_s\frac{d}{d\vartheta}(v_2 - v_1).$$

Da p_s, v_2 und v_1 durch die Youngschen Messungen bekannt sind, so lassen sich auch die hier auftretenden Differentialquotienten nach der Temperatur bilden. Es

zeigt sich, daß eine Beziehung wie (15″) nur statthat bei einer Temperatur, die zwischen 70° und 80° Cels. liegt, so daß die Theorie auch dasselbe Arbeitsmaximum wie die Tabelle III gibt.

Eine andere Berechnung des Arbeitsmaximums läßt sich mit Hilfe unserer empirischen Formel (12) ausführen. Nach dieser berechnet sich aus

(12) $\frac{r}{A} = \vartheta \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) = \alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}$ die Arbeit

$A = \frac{r}{\alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}}$, wo α, β, γ, die in (13′) angegebenen

Bedeutungen haben. Für das Maximum der Arbeit muß

$$\frac{dA}{d\vartheta} = \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{r}{\alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}}\right) = O \text{ sein oder}$$

$$\frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r(\alpha - \gamma)}{\alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}} = O; \text{ mithin wird}$$

(16) $$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r(\alpha - \gamma)}{\alpha\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta}} = -\frac{r}{\vartheta}\frac{(\gamma - \alpha\vartheta^2)}{(\alpha\vartheta^2 + \beta\vartheta + \gamma)}.$$

Mit Hülfe der empirisch ermittelten Werte der Konstanten α, β, γ und der aus Tabelle III ablesbaren Werte für r, aus denen sich die $\left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)$ Werte sofort finden lassen, läßt sich nun genau wie oben zeigen, daß eine Beziehung wie (16) nur bei einer Temperatur, die zwischen 70° und 75° Celsius liegt, bestehen kann. Es führt demnach auch unsere empirische Formel auf ein Arbeitsmaximum, das den direkten Berechnungen aus den Beobachtungen entspricht.

Herr Dieterici hat auf Grund der Formel

(5) $\frac{A}{r} = \frac{\vartheta}{7{,}4\,\vartheta_z}$ eine ähnliche Berechnung des Arbeitsmaximums angestellt: die Bedingung $\frac{dA}{d\vartheta} = O$ führt auf die Gleichung

$$r + \vartheta \frac{dr}{d\vartheta} = O \text{ oder } (17)\ \frac{dr}{d\vartheta} = -\frac{r}{\vartheta}.$$

Es zeigte sich hierbei nun[1]), daß eine derartige Beziehung nicht mit den von Regnault und Winkelmann beobachteten Verdampfungswärmen des Wassers in Einklang zu bringen war, so daß auch für H_2O die Beziehung (5) nur angenähert gelten kann.

Vergleicht man (16) mit (17), so erkennt man schon äußerlich eine Ähnlichkeit in dem Bau der Bedingungen für die Arbeitsmaxima: (16) geht in (17) über, sobald $c = \infty$ wird; denn dann ist $\alpha = \beta = O$ und γ hebt sich.

Überhaupt geht die Gleichung (12) in die Gleichung (5) über:

$$\left.\begin{array}{ll} (12) & \frac{r}{A} = \alpha\,\vartheta + \beta + \frac{\gamma}{\vartheta} \\ (5) & \frac{r}{A} = \frac{7{,}4\,\vartheta_z}{\vartheta} \end{array}\right\} \text{ sobald } c = \infty \text{ wird,}$$

d. h. aber: In der Formel (5) ist der Parameter der Parabel unendlich groß angenommen, so daß die Parabel zur Geraden wurde und zwar zur Tangente im Minimum, die von der ϑ Axe den konstanten Abstand $7{,}4\,\vartheta_z$ hat.

Es liegt so die Vermutung nahe, daß auch das Wasser in der Abhängigkeit der beiden erwähnten Größen parabolische Kurve zeigt, wenn auch mit weit größerem Parameter, durch den der Wert $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s)$ nahezu konstant erscheint – eine Annahme, die noch dadurch

[1]) C. Dieterici 1905 die Energieisothermen des Wassers.

bestärkt wird, daß von Herrn Dieterici die angeführte empirische Beziehung nur für das Temperaturintervall 150—365° bei Wasser als gültig gefunden wurde, während bei niedrigen Temperaturen die Abweichungen beträchtliche waren.

Doch ob und wie weit eine Bestätigung bei den verhältnismäßig ungenauen vorliegenden Messungen möglich ist, ist fraglich, zumal auch noch durch den anscheinend so großen Parameter diese Kurvenkrümmung sehr minimal sein wird. — —

Nach den so gefundenen Arbeitswerten sind jetzt die ϱ-Werte mit Hilfe der Formel (12) berechnet worden; sie finden sich in der Tabelle III unter ‚berechnet'. Ihnen gegenübergestellt sind die ϱ-Größen, wie sie aus der Formel (3) für die ‚innere' Verdampfungswärme

(3) $\varrho = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2 - v_1) - p_s (v_2 - v_1)$ folgen — Werte,

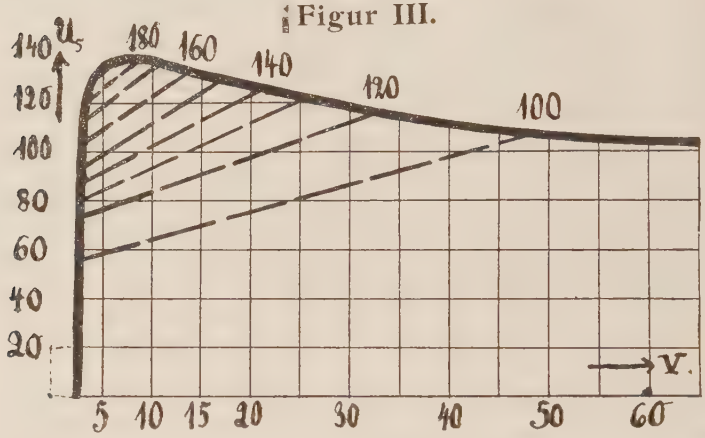
die schon in Ia) bei der Berechnung von U_2 verwendet wurden. Die Abweichungen beider Größen von einander sind sehr gering.

Hiernach werden auch die U_2-Werte, berechnet nach den aus dem ‚Nutzeffekt' ermittelten ϱ_t-Werten in Tabelle III, wenig von den in Tabelle I angegebenen Werten für U_2 abweichen. Tabelle IV gibt diese U_2-Größen in der ersten Kolonne. Da sich jedoch auch bei diesen U_2-Werten in der Nähe des kritischen Zustandes erhebliche Unregelmäßigkeiten zeigten, so schien es zweckmäßig, auch die $c_{is} \cdot t$-Werten, die, wie bereits erwähnt, in der Nähe der kritischen Temperatur stark anwuchsen, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch eine glatte, den Beobachtungen sich möglichst genau anschmiegende Kurve auszugleichen. Die so gefundenen U_1-Werte sind in der zweiten Kolonne von Tabelle IV zusammengestellt und aus ihnen durch Addition der ϱ-Werte, wie sie Tabelle III in der letzten Kolonne gibt, die U_2-Werte,

die sich in der letzten Spalte der Tabelle IV finden, berechnet.

Der Ausgleich der U_1-Werte nach der Temperatur wurde mehrmals ausgeführt und aus allen Werten das Mittel genommen.

Figur III.



Auf Grund der so gefundenen U_1- und U_2-Werte ist die Kurve III gezeichnet; sie ist, wie man sieht, eine glatte — auch in der Nähe der kritischen Temperatur — und zeigt, daß, wie schon angedeutet wurde, im Flüssigkeitszustand die U-Werte mit den Sättigungsvoluminis schnell von Temperatur zu Temperatur steigen, daß dieses Anwachsen auch noch in der Dampfphase anhält bis zum Sättigungsvolumen 10,06 bei der Temperatur 173° Celsius. Hier hat U_s ein Maximum und nimmt langsam mit größeren spezifischen Voluminis wieder ab. Für das (Uv)-Blatt ist es demnach charakteristisch, daß das Maximum der Energie nicht mit der kritischen Temperatur zusammenfällt, sowie bei der Sättigungskurve im (pv)-Blatt p bei der kritischen Temperatur sein Maximum hat; hier hat man 14,8° vor der kritischen Temperatur im Dampfzustande die höchste Energie!

Theoretisch zeigt sich dies Maximum in der Bedingung, daß die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans im Maximum gleich der Abnahme der inneren Verdampfungswärme mit 1° Celsius ist[1]).

Die Energiepunkte gleicher Temperatur im Sättigungszustande sind in der Figur I und III durch gestrichelte Linien mit einander verbunden. So sind für die

Tabelle IV: $U_s = F(\vartheta)$.

ϑ	vs	U_1	U_1	ϑ	vs	U_2	U_2
0°	1,5644	0	0	0°	900	80,48	80,48
20°	1,614	10,457	10.4	20°	424	85,82	85.76
40°	1,670	21,070	21,25	40°	224,2	91.07	91.25
60°	1,7335	32.437	32,4	60°	128	98.777	98.74
80°	1,805	45,97	44,6	80°	78	107,72	106,35
100°	1,895	57,03	57,05	100°	49,5	113.37	113,39
120°	2,004	71,786	70,0	120°	32,3	122.76	120,96
130°	2.072	78,935	76,5	130°	26,1	126,48	124,08
140°	2,154	85,23	83,15	140°	21,1	129.03	126,95
150°	2,249	91,48	90,5	150°	17,15	131,53	130,55
160°	2,378	100,196	97.5	160°	13,71	135,442	132,74
170°	2,555	109,12	105,4	170°	10.73	138,42	134.72
175°	2,682	112,90	110.0	175°	9,34	138,723	135.82
180°	2,859	116,417	115.1	180°	7,95	137,39	136,09
183°	3.020	118,521	118,6	183°	7,04	135,77	135,85
186°	3,303	124,34	123,55	186°	5.96	136,22	135.42
187°	3,500	128,40	126.11	187°	5,45	137,435	135.14
187.8°	4.266	130.70	130,70	187,8°	4,266	130.70	130,70

Energieisothermen durch die Sättigungskurve schon zwei Punkte festgelegt, von denen ausgehend man imstande ist, auch für den ungesättigten Zustand den Energieüberschuß über das Nullniveau zu verfolgen.

[1]) Vergleiche hierzu Ann. d. Physik 1905, pg. 915.

II.

Die Ausdehnungswärme $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Volumen.

Zur Berechnung der Energiewerte für die Isothermen aus Druck, Volumen und Temperatur im ungesättigten Zustande gibt es nur einen Weg: man muß nach der bereits erwähnten Formel der Thermodynamik

$$(1)\quad \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v - p$$

die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen längs einer Isotherme berechnen, um dann durch Integration von (1) die ‚relativen' U-Werte zu ermitteln.

Die rechtsstehenden Größen der Formel (1): die Temperatur ϑ, der Druck p sind aus den Tabellen von Sydney Young direkt ablesbar, und so kann man auch aus den direkten Druckbeobachtungen durch Differenzenbildung den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ bestimmen.

Die Berechnung dieser letzten Größe bietet jedoch eine Schwierigkeit, da die numerischen Werte derselben, in verschiedenen Temperaturen bei konstanten Volumen betrachtet, eine große Unregelmäßigkeit zeigen. In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Größen — denn sie sind

ausschlaggebend für die numerische Berechnung von $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$, wie man aus (1) sieht — schien es doch daher geraten, sie in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch glatte Kurven auszugleichen. Wenn man auch hierbei eine ziemliche Willkür walten lassen mußte, da die einzelnen Werte sich schlecht einer Kurve anschmiegten, so gab doch der Verlauf aller „Isochoren", wie Sydney Young die Kurven gleichen Volumens nennt, insgesamt ein ziemlich einheitliches Bild. Die so gefundenen $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ Werte sind in Tabelle V zusammengestellt[1]).

Ein Blick auf Tabelle V lehrt, daß $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ für Isochoren unterhalb des Volumens v — 4,6 mit steigender Temperatur zunimmt,

Tabelle V: $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v = F(v, \vartheta)$ in mm Hg

Cels.	v = 3 cm³	3,4 cm³	3,8 cm³	4,3 cm³	4,6 cm³	5 cm³	7 cm³	8 cm³	10 cm³	12 cm³
170°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	116,3
180°	—	—	—	—	—	—	—	—	149	112,4
185°	655	—	—	381	—	—	226,5	191	146	110,4
190°	672	520	425	385	367,5	348	222,2	188,5	143	109
195°	690	535	440	390	366	340	219,8	186	141	107,2
200°	705	546	450	395	365	335.6	217	184	138.8	106
210°	734	567	470	400	363.5	331	213	179	135.7	104.3
220°	760	585	485	405	362,3	328.5	209,5	176	133	103
240°	—	—	506	410	361,8	326	204,5	172	130	101
260°	—	—	—	—	361,4	323	201	167,3	127	100
280°	—	—	—	—	—	—	—	—	125	98,8

[1]) Die Werte von $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ schienen von Sydney Young als Funktion des Volumens graphisch ausgeglichen zu sein, da die $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)$ Werte konstanten Volumens in der Abhängigkeit von der Temperatur sämtlich bald zu hoch, bald zu niedrig lagen.

ϑ Cels.	14 cm³	16 cm³	20 cm³	26 cm³	30 cm³	36 cm³	40 cm³	50 cm³	60 cm³	100 cm³
80°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,5
90°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,8
100°	—	—	—	—	—	—	—	21,9	17,1	9,8
110°	—	—	—	—	—	—	26,4	21,2	17,0	9,7
120°	—	—	—	—	—	—	26,2	20,6	16,5	9,7
130°	—	—	—	—	—	30,0	26,0	20	16,3	9,6
140°	—	—	—	—	37	29,5	25.6	19,8	16.0	9.6
150°	—	—	61,5	43,8	36,2	28,9	25.4	19.7	16.0	9.5
160°	96,5	80,8	59,0	43	36	28.8	25,4	19.5	15.9	9.4
170°	94	78	57,0	42	35.2	28,8	25,4	19,5	15.9	9,4
180°	92	70	56.2	41.8	35	28.7	25,4	19,5	15,9	9,3
185°	90.7	75.5	56.0	41.5	35	28,7	25.4	19,5	15,9	9,25
190°	89,9	75	55.9	41.1	35	28.7	25.4	19,5	15.8	9.25
195°	88,8	74,8	55,4	41,1	35	28,7	25,4	19.5	15,8	9,25
200°	87,8	72,2	55	41,0	35	28,7	25,4	19.5	15,8	9.25
210°	87	73.8	54.9	41	35	28,6	25,4	19,5	15.75	9.25
220°	85.6	73	54,8	41	35	28.6	25,4	19,5	15.75	9.25
240°	83.9	72	54.5	41	35	28.6	25.4	19,5	15.75	9,25
260°	82	70.9	54.2	40.9	35	28,6	25.4	19,5	15,75	9.25
280°	80.8	69.8	53,7	40.9	35	28,6	25,4	19.5	15.75	9.25

daß bei v = 4,6 cm³ schon eine leise Abnahme, die mit Isochoren größeren Volumens sich steigert, eintritt. Im allgemeinen scheint ungefähr bei $v = 4{,}53 \left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ constans zu sein oder $\frac{d^2 p}{\delta \vartheta^2} = O$.

Bei den Werten des Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ für große Werte von v zeigt sich, daß nur in der Nähe der Sättigungstemperatur eine merkliche Abweichung von der Konstanz des $\frac{\delta p}{\delta \vartheta}$ eintritt. Schon bei geringer Überhitzung des gesättigten Dampfes zeigt sich dieser also als konstant, d. h. er verhält sich wie ein ideales Gas.

In ihrer Abhängigkeit vom Volumen zeigen alle $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$-Werte, wie man aus den Horizontalreihen der

Tabelle V erkennt, die gleiche Eigenschaft: Sie nehmen ab mit zunehmendem Volumen[1]).

Tabelle VI: $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_v = F(v, \vartheta) \cdot 10^{-2}$ cal.

v	ϑ 100°	ϑ 120°	140°	160°	170°	180°	187,8°	200°	220°	240°
3	—	—	—	—	—	—	889,02	949,39	1033,98	—
3,4	—	—	—	—	—	—	672,6	720,81	780,82	—
3,8	—	—	—	—	—	—	533,46	580,12	633,64	666,022
4,3	—	—	—	—	—	—	491,8	499,75	515,40	523,47
4,6	—	—	—	—	—	—	457,5	455,57	451,62	450,40
5	—	—	—	—	—	—	416,0	412,51	401,99	397,96
5,5	—	—	—	—	—	—	378,5	358,27	344,52	338,93
6	—	—	—	—	—	—	326,24	312,19	299,30	292,84
6,5	—	—	—	—	—	—	287,67	275,48	262,53	254,04
7	—	—	—	—	—	—	251,13	240,30	228,73	220,44
8	—	—	—	—	—	—	202,18	194,11	181,85	156,56
10	—	—	—	—	—	148,07	141,54	133,26	124,50	119,61
12	—	—	—	—	105,58	100,03	96,06	90,56	85,92	82,46
14	—	—	—	76,0	78,13	75,28	72,81	69,09	65,66	62,93
16	—	—	—	63,23	53,34	56,49	55,32	53,81	51,97	50,34
18	—	—	—	50,06	47,29	45,90	44,41	42,85	41,38	39,68
20	—	—	—	39,09	36,31	35,16	34,73	33,29	32,85	32,31
22	—	—	37,45	33,29	32,05	31,04	30,54	29,17	28,85	28,35
26	—	—	27,41	24,08	22,67	22,38	21,89	21,29	21,28	21,22
30	—	—	19,36	18,00	16,92	16,61	16,61	16,64	16,64	16,70
33	—	16,91	14,17	13,56	13,38	13,32	13,33	13,37	13,39	13,37
36	—	14,09	13,30	12,33	12,34	12,22	12,24	12,31	12,16	12,17
40	—	11,03	10,28	9,92	9,93	9,94	9,80	10,00	9,99	10,03
45	—	9,42	8,12	7,35	7,73	7,61	6,40	6,90	6,87	6,85
50	9,02	7,56	6,50	6,10	6,09	6,09	6,12	6,15	6,17	6,18
60	5,74	5,01	4,48	4,21	4,20	4,21	4,16	4,10	4,02	4,02
70	5,03	4,47	3,86	3,86	3,86	3,56	3,56	3,59	3,64	3,65
80	3,49	3,10	3,13	2,87	2,88	2,91	2,84	2,95	2,94	2,99
100	2,30	2,21	2,11	1,84	1,86	1,74	1,78	1,65	1,65	1,66
140	0,99	0,61	0,87	0,86	0,87	0,74	0,78	0,72	0,73	0,73
180	0,52	0,54	0,54	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,42	0,47
200	0,47	0,52	0,52	0,46	0,25	0,46	0,46	0,47	0,42	0,46

[1]) Wir fanden hier $v = 4{,}53$ als das Volumen, wo $\frac{\delta^2 p}{\delta \vartheta^2} = 0$ war, während das kritische Volumen etwas niedriger, bei $v = 4{,}266$ cm³ von Sydney Young bestimmt wurde; es ist anzunehmen, daß auch hier das kritische Volumen vorliegt, zumal da auch in (7″) auf pg. 21 zu dem kritischen Volumen die Größe 0,272 hinzugefügt werden mußte, um den Beobachtungstatsachen zu genügen, — eine Zahl, die genau

Unter Zugrundelegung dieser Werte für den Spannungskoeffizienten wurde nun $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ nach Formel (1) berechnet; die so gefundenen Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt und angegeben in $10^2 \cdot \frac{\text{gr m cal.}}{\text{cm}^3}$, wobei das mechanische Wärmeäquivalent = 427,4 gesetzt ist.

Diese in Tabelle VI stehenden $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte lassen mit großer Regelmäßigkeit sofort zweierlei erkennen:

1) Betrachtet man $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ in seiner Abhängigkeit vom Volumen, also in den Vertikalspalten der Tabelle VI, so zeigt sich, daß in allen Gebieten die Energieänderung mit größer werdenden Voluminis abnimmt; oder es muß immer

(2) $\left(\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}\right)_\vartheta$ negativ sein.

2) Überblickt man die $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, also in den Horizontalreihen, so sieht man

a) Unterhalb des kritischen Volumens (= 4,53) nehmen die $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte zu mit steigender Temperatur.

b) Zwischen dem kritischen Volumen und einem Volumen von etwa 50 cm³ nehmen die Werte für die ‚Ausdehnungswärmen' mit steigender Temperatur ab.

c) Vom Volumen v = 50 cm³ etwa an zeigt sich — abgesehen von dem Werte $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ in der unmittelbarsten Nähe der Sättigung eine Konstanz der $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte

mit der hier ermittelten 4,53 übereinstimmt. Es scheint diese kleine Abweichung in der Unsicherheit der Beobachtungen in der Nähe des kritischen Zustandes begründet zu sein.

— wiederum ein Zeichen dafür, daß bei einer solchen Verdünnung in geringer Überhitzung das Isopentan anfängt, sich dem Gaszustand zu nähern, in welchem $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ für alle Temperaturen den konstanten Wert O nach der Zustandsgleichung der Gase erhalten muß.

Es lassen diese aus den Berechnungen von $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ sich ergebenden Folgerungen auch so ausdrücken:

$$(3)\quad \begin{cases} \frac{\delta^2 U}{\delta v\,\delta\vartheta} \text{ positiv unterhalb } v = v_\varkappa. \\ \frac{\delta^2 U}{\delta v\,\delta\vartheta} \text{ negativ zwischen } v = 4{,}53 = v_\varkappa \text{ u. } v = 50. \\ \frac{\delta^2 U}{\delta v\,\delta\vartheta} \text{ Null oberhalb } v = 50 \text{ cm}^3. \end{cases}$$

Diese Bedingungen (3) lassen noch andere Schlüsse zu, wenn man

$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right) = \vartheta\left(\frac{\delta p}{\delta\vartheta}\right)_v - p$ nach ϑ differenziert.

Es folgt so

$$(4)\quad \frac{\delta^2 U}{\delta\vartheta\,\delta v} = \vartheta\frac{d^2 p}{\delta\vartheta^2} \text{ oder, da U als eine eindeutige}$$

Funktion der Variablen v und ϑ angesehen werden kann:

$$(4')\quad \frac{\delta^2 U}{\delta\vartheta\,\delta v} = \frac{\delta}{\delta v}\left(\frac{\delta U}{\delta\vartheta}\right) = \frac{\delta c_v}{\delta v}.$$

Hiernach würde auch die ‚spezifische Wärme bei konstantem Volumen' der Substanz bei kleinem Volumen mit größer werdendem Volumen wachsen; vom kritischen Volumen an aber abnehmen mit wachsendem Volumen, um etwa bei $v = 50$ cm^3 einen konstanten Wert anzunehmen — ganz analog den Abhängigkeitsverhältnissen der Ausdehnungswärme von der Temperatur. Ein gleiches Verhalten würde auch, entsprechend der Formel (4), sich bei der Änderung des Spannungskoeffizienten mit der Temperatur zeigen müssen, was übrigens schon aus den Zahlenwerten der Tabelle V genügend deutlich hervorgeht.

Wir werden am Schlusse auf diese Größen noch zurückkommen. Vorerst scheint es angebracht, durch Integration von $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ den Verlauf der Energieisothermen zu bestimmen, um auf diese Weise die den Ausdehnungswärmen gleich wichtigen spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen für alle hier betrachteten Gebiete zu ermitteln.

III.

Die Energieisothermen des Isopentans und $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$ in Abhängigkeit von Volumen und Temperatur.

a) Die Energieisothermen.

Aus den in II berechneten Werten für die Ausdehnungswärmen $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_v$ lassen sich nun die Energieisothermen, deren Verlauf gegen einander und in sich bereits aus der Tabelle VI in Abschnitt II ersichtlich ist, durch Integration bestimmen.

Tabelle VII liefert die Integralwerte, wenn U für $v = 200\,cm^3 =$ Null gesetzt wird. Sie sind aus den in Tabelle VI auf Grund der Youngschen Beobachtungen berechneten $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_v$-Werten durch mechanische Quadratur gefunden und müßten, da U für $v = 200\,cm^3$ den höchsten Wert hat, alle negativ gerechnet werden. Die Zahlenwerte sind in $\frac{gr\ m\ cal.}{cm^3}$ angegeben.

Um nun diese U-Werte auch in das in Teil I benutzte Uv-Blatt einzeichnen zu können, bedienen wir uns der in jenem Teile berechneten U-Werte für die Sättigungsvolumina. Deren gibt es unterhalb der kritischen Temperatur, wie wir sehen, für jede Temperatur zwei: die U_s-Werte im Sättigungszustand der Flüssigkeit und des Dampfes. Da sich aber die Energiewerte, wie sie durch die mechanische Quadratur erhalten werden, nur auf die

Phase des Dampfes vom gesättigten bis hinein in den ungesättigten Zustand beziehen, so werden von diesen zwei U_s-Werten für die Berechnung der Energieisothermen nur die Werte für den gesättigten Dampf in Betracht kommen.

Durch den Überschuß an Energie über die U_s-Größen, die bei jeder in Betracht gezogenen Temperatur unter-

Tabelle VII: $\left[U\right]_v^{200} = F(v, \vartheta)$

v	100°	120°	140°	160°	170°	180°	185°	187.8°	190°	200°	220°	240°
3	—	—	—	—	—	—	—	34,84	37,69	37,29	36,03	—
3,4	—	—	—	—	—	—	—	34,71	34,52	33,95	32,40	—
3,8	—	—	—	—	—	—	—	32,30	32,07	31,35	29,57	29,08
4,3	—	—	—	—	—	—	—	29,74	29,50	28,65	27,70	27,11
4,6	—	—	—	—	—	—	—	28,32	28,08	27,22	26,25	25,65
5,0	—	—	—	—	—	—	—	26,53	26,30	25,48	24,54	23,95
5,5	—	—	—	—	—	—	—	24,49	24,29	23,56	22,68	22,11
6	—	—	—	—	—	—	—	22,73	22,55	21,88	21,07	20,53
6,5	—	—	—	—	—	—	—	21,19	21,03	20,41	19,66	19,17
7	—	—	—	—	—	—	19,99	19,85	19,69	19,12	18,43	17,98
8	—	—	—	—	—	—	17,70	17,60	17,45	16,95	16,38	16,09
9	—	—	—	—	—	16,08	15,81	15,71	15,60	15,17	14,71	14,57
10	—	—	—	—	—	14,47	14,23	14,15	14,05	13,70	13,32	13,24
11	—	—	—	—	—	13,11	12,91	12,85	12,77	12,47	12,18	12,15
12	—	—	—	—	12,38	12,00	11,82	11,78	11,71	11,46	11,24	11,06
14	—	—	—	10,78	10,54	10,24	10,12	10,09	10,03	9,87	9,72	9,61
16	—	—	—	9,39	9,17	8,93	8,83	8,81	8,76	8,64	8,55	8,48
18	—	—	—	8,26	8,10	7,90	7,82	7,81	7,77	7,67	7,61	7,58
20	—	—	—	7,37	7,26	7,09	7,03	7,01	6,98	6,91	6,87	6,86
22	—	—	7,37	6,64	6,58	6,43	6,37	6,36	6,33	5,29	6,25	6,25
26	—	—	6,07	5,50	5,49	5,36	5,32	5,31	5,29	5,27	5,25	5,26
30	—	—	5,14	4,65	4,69	4,58	4,55	4,54	4,53	4,52	4,49	4,50
33	—	4,82	4,64	4,18	4,24	4,13	4,10	4,09	4,08	4,07	4,04	4,05
36	—	4,35	4,26	3,79	3,85	3,75	3,72	3,71	3,69	3,68	3,66	3,66
40	—	3,85	3,84	3,35	3,41	3,31	3,27	3,26	3,25	3,24	3,22	3,22
45	—	3,34	3,39	2,94	2,97	2,87	2,84	2,83	2,82	2,81	2,79	2,80
50	3,34	2,91	2,72	2,63	2,62	2,52	2,50	2,49	2,49	2,49	2,47	2,47
60	2,60	2,28	2,17	2,11	2,11	2,01	2,00	1,97	1,97	1,97	1,96	1,96
70	2,06	1,81	1,76	1,71	1,71	1,62	1,59	1,59	1,59	1,59	1,57	1,58
80	1,64	1,43	1,41	1,37	1,37	1,30	1,27	1,25	1,27	1,27	1,25	1,25
100	1,06	1,90	0,88	0,90	0,89	0,83	0,81	0,81	0,81	0,81	0,79	0,78
140	0,40	0,34	0,29	0,36	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,31	0,3
180	0,10	0,11	0,11	0,09	0,07	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08
200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Alle Grade in Celsius.

halb der kritischen in Tabelle IV zusammengestellt sind, lassen sich hiernach die Energiewerte unter Zuhilfenahme auch der Tabelle VII für den ungesättigten Dampfzustand der Reihe nach berechnen und damit die Energieisothermen in das Uv-Blatt einzeichnen.

Die so gefundenen Energiewerte für die Temperaturen unterhalb der kritischen finden sich in Tabelle VIII in den sieben ersten Spalten.

Tabelle VIII: $U = F(v, \vartheta)$ in cal.

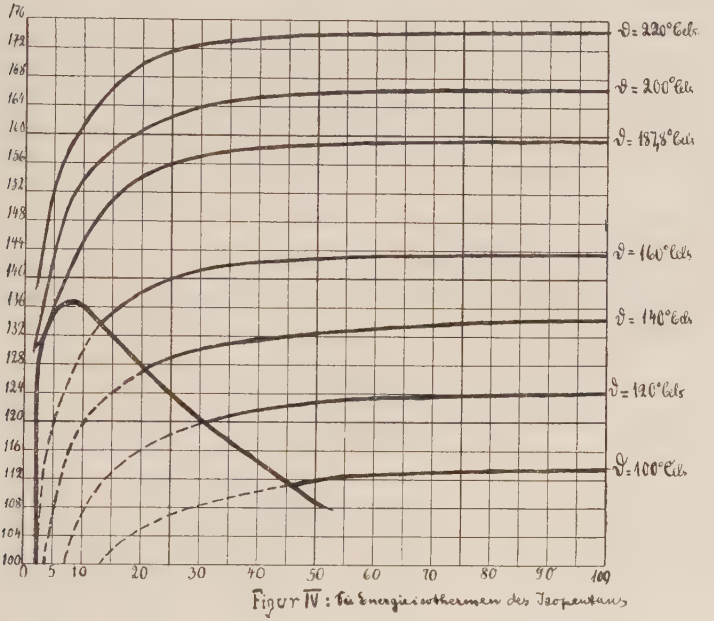
v	100°C.	120°C	140°C.	160°C.	170°C.	180°C.	187.8°C.	200°C.	220°C.	240°C.
3	—	—	—	—	—	—	122,58	130,70	145,21	—
3.4	—	—	—	—	—	—	125,71	134.04	148.84	—
3.8	—	—	—	—	—	—	128,12	136,64	151,67	164,76
4,3	—	—	—	—	—	—	130.68	139,34	153,54	167,74
4,6	—	—	—	—	—	—	132.10	140.78	154,99	171,20
5	—	—	—	—	—	—	133.89	142.51	156,70	171,90
5,5	—	—	—	—	—	—	135,93	144.33	158,56	172.74
6,0	—	—	—	—	—	—	136,69	146,11	160.17	174,32
6.5	—	—	—	—	—	—	139.23	147,58	161.58	175,63
7	—	—	—	—	—	—	140,57	148,87	162,81	176,87
8	—	—	—	—	—	—	142,84	151,04	164,86	178,70
9	—	—	—	—	—	137,77	144,71	152,82	166,53	180.28
10	—	—	—	—	—	139,38	146,27	154.29	167,92	181,61
11	—	—	—	—	—	140.74	147.57	155,52	169,06	182,70
12	—	—	—	—	135.96	141,85	148,64	156.53	170,00	183,79
14	—	—	—	132.95	137,80	143,61	150,33	158,12	171.52	185,24
16	—	—	—	134,34	139,17	144,92	151,61	159.35	172.69	186,31
18	—	—	—	135.48	140.24	145.95	152,61	160.32	173.63	187.27
20	—	—	—	136,37	141.08	146.76	153,41	161.08	174,37	187.99
22	—	—	127.25	137,09	141.76	147.42	154.06	161.70	174,99	188.60
26	—		128,55	138.23	142.85	148,49	155.10	162.72	175.99	189.59
30	—	—	129.48	139.08	143,65	149,27	155.88	163.47	176.75	190.39
33	—	120.25	129.98	139.45	144.10	149,72	156,33	163.92	177,16	190.80
36	—	120.72	130,36	140.04	144,49	150,10	156.71	164,31	177.58	191.19
40	—	121.22	130,77	140,39	144,93	150,54	157,16	164,75	178,04	191.69
45	—	121.73	131.23	140.79	145.37	150,98	157.59	165.18	178.45	192.05
50	112,84	122.16	131.90	141.11	145.72	151,33	157.93	165.50	178.77	192,33
60	113.58	122.79	132,45	141.62	146,23	151.84	158,45	166.01	179,28	192.89
70	114,12	123.26	132,86	142,03	146.64	152.23	158,83	166.40	179.67	193.27
80	114.54	123.64	133.21	142.36	146,97	152.55	159,15	166.72	179.99	193,63
100	115,12	124.17	133.74	142,83	146,17	153.02	159.62	167.18	180.45	194,03
140	115.78	124.73	134,35	143,37	147.72	153.51	160,09	167.66	180,93	194.19
180	116.08	124.96	134.50	143,64	147.99	153.76	160.13	167.90	181,12	194.28
200	116.18	125.07	134.62	143.73	148.06	153.85	160.42	167,99	181,24	194.46

Der Übelstand, daß bei Temperaturen unterhalb der kritischen jegliche Anhaltspunkte für die Energieisothermen innerhalb des Zweiphasensystems fehlen und sich damit der kontinuierliche Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit in diesem Gebiete aus den Beobachtungen nicht zeigen läßt, fällt fort, wenn man nun zu Energieisothermen übergeht, deren Temperatur oberhalb der kritischen liegt.

Hier lassen sich die Integralwerte von U, wie man aus Tabelle VII sofort erkennt, für alle Volumina von 3 bis 200 cm^3 angeben. Doch tritt hier bei der Berechnung der U-Werte eine neue scheinbar unüberwindliche Schwierigkeit auf, da in diesen Temperaturgebieten die U_s-Werte der Sättigungskurve fehlen, die allein die Darstellung der U-Werte im Uv-Blatt für Temperaturen unterhalb der kritischen möglich machten. Diese Schwierigkeit wird aber einigermaßen gehoben, wenn man berücksichtigt, daß von Herrn Dieterici die Größe $c_v = \left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$ beim kritischen Volumen zwischen den Temperaturen 187,8 und 240° Cels. auf experimentellem Wege ermittelt worden ist. Diese Größe gibt, ihrer Definition als $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$ entsprechend, die Energiedifferenz pro Grad Celsius längs einer ‚Isochore'. Multipliziert man dementsprechend die oben genannte c_v-Größe mit einem Temperaturintervall z. B. 12,2, so wird man den Überschuß an Energie erhalten, den eine Isotherme 187,8 + 12,2 = 200° Cels. über die Isotherme 187,8° bei demselben Volumen 4,53 hat. Da der Energiewert für die kritische Temperatur beim kritischen Volumen bekannt ist — vergleiche Tabelle I — so läßt sich auf diese Weise ein Durchschnittswert für U bei dem Volumen 4,53 für eine Reihe von Temperaturen oberhalb der kritischen angeben. So ist man in der Lage, unter Benutzung der $|U|_v^{200}$-Werte in Tabelle VII auch bei hohen Temperaturen die Energieisothermenwerte

auf das früher definierte Nullniveau der Energie zu reduzieren und die Energieisothermen in ein (Uv)-Blatt einzuzeichnen.

Figur IV.



Figur IV: Die Energieisothermen des Isopentans

Diese U-Werte finden sich nun in den drei letzten Spalten der Tabelle VIII. In der Figur IV sind die sämtlichen U-Werte der Tabelle VIII graphisch dargestellt; sie gibt ein anschauliches Bild der Energieisothermen in ihrer Abhängigkeit vom Volumen.

Man erkennt, daß alle Isothermen in der Nähe des kritischen Volumens ein Maximum ihrer Abstände von einander bei isochoren Punkten haben, um von hier aus nach der Dampfphase zu allmählich, nach der Flüssigkeitsphase zu schneller zu konvergieren.

Der ungefähre Verlauf der Energieisothermen im Zweiphasenzustand ist durch punktierte Linien angegeben; er läßt sich ungefähr ermitteln, da alle Isothermen je in einen bestimmten Punkt des Flüssigkeitsastes der Sättigungskurve einmünden müssen.

Bei großen Voluminis laufen fast alle Energieisothermen einander parallel und beinahe auch parallel der v-Axe: ein Zeichen dafür, daß das Isopentan in diesem Zustande dem gasförmigen nahe ist, da nach dem Gasgesetz, wie wir bereits erwähnten $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v = O$ wäre oder alle U-Kurven parallel zur v-Axe laufen müßten.

In der Nähe der Sättigungskurve tritt in allen Isothermen eine schnelle Energieverminderung auf. Der Dampf fängt an, sich zu kondensieren.

b) $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$ in Abhängigkeit von Temperatur und Volumen.

Nachdem wir so die Energiewerte für die Energieisothermen bestimmt haben, bereitet es keine Schwierigkeit mehr, aus ihnen die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen:

$c_v = \left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$ oder die Änderungen der inneren Energie mit der Temperatur für alle Gebiete zu ermitteln. Die Berechnung dieser Größen als partieller Differentialquotienten von U nach der Temperatur ist, wie bereits mehrfach hervorgehoben wurde, von derselben fundamentalen Bedeutung wie die der $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte, die in Teil II durchgeführt wurde.

Tabelle IX gibt ein Bild der numerischen Werte dieser Größen in ihren Abhängigkeiten von Volumen und

Tabelle IX: $C_v = F(v, \vartheta)$

v	zw. 100° u. 120°	zw. 120° u. 140°	zw. 140° u. 160°	160° bis 170°	170° bis 180°	180° bis 187.8°	180° bis 200°	200° bis 220°	220° bis 240°
3	—	—	—	—	—	—	—	0,726	—
3,4	—	—	—	—	—	—	—	0,740	—
3,8	—	—	—	—	—	—	—	0,752	0,655
4,3	—	—	—	—	—	—	—	0,710	0,710
4,6	—	—	—	—	—	—	—	0,710	0,710
5	—	—	—	—	—	—	—	0.709	0.710
5,5	—	—	—	—	—	—	—	0,707	0,709
6	—	—	—	—	—	—	—	0,708	0,708
6,5	—	—	—	—	—	—	—	0,700	0,710
7	—	—	—	—	—	—	—	0,697	0,703
8	—	—	—	—	—	—	—	0,691	0,695
9	—	—	—	—	—	0,887	0,753	0,686	0,687
10	—	—	—	—	—	0,883	0,746	0,682	0,684
11	—	—	—	—	—	0,876	0,739	0,677	0,682
12	—	—	—	—	0,589	0,870	0,734	0,674	0,689
14	—	—	—	0,485	0,581	0,861	0,726	0,670	0,686
16	—	—	—	0,483	0,575	0,858	0,722	0,667	0,684
18	—	—	—	0,476	0,571	0,854	0,718	0,666	0,682
20	—	—	—	0,471	0,568	0,853	0,716	0,665	0,681
22	—	—	0,492	0,467	0,566	0,851	0,714	0,665	0,681
26	—	—	0,484	0,462	0,564	0,847	0,712	0,664	0,680
30	—	—	0,480	0,457	0,562	0,847	0,710	0,664	0,680
33	—	0,487	0,479	0,455	0,562	0,847	0,710	0,662	0,682
36	—	0,482	0,484	0,445	0,561	0,847	0,711	0,664	0,681
40	—	0,478	0,481	0,454	0,561	0,847	0,711	0,665	0,680
45	—	0,475	0,478	0,458	0,561	0,847	0,710	0,664	0,680
50	0,466	0,487	0,461	0,461	0,561	0,846	0,709	0,664	0,681
60	0,461	0,483	0,458	0,461	0,561	0,846	0,709	0,664	0,681
70	0,457	0,480	0,458	0,461	0,559	0,846	0,709	0,664	0,680
80	0,455	0,479	0,458	0,461	0,558	0,846	0,709	0,664	0,681
100	0,453	0,479	0,459	0,434	0,585	0,846	0,708	0,664	0,681
140	0,448	0,481	0,457	0,435	0,579	0,844	0,708	0,664	0,662
180	0,444	0,477	0,451	0,435	0,577	0,817	0,707	0,661	0,658
200	0,445	0,478	0,456	0,433	0,579	0,841	0,707	0,663	0,658

Temperatur; sie sind aus Tabelle VIII durch Bildung der Differenzen der U-Werte längs der Horizontalreihen und Division durch die jeweiligen Temperaturintervalle gefunden.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daß die c_v-Größen, in den Horizontalreihen betrachtet, bis zur kritischen Temperatur zunehmen mit steigender Temperatur — wenn wir von den Schwankungen dieser Werte zwischen

160—170° Cels. absehen, wo die c_v-Größen anscheinend alle etwas zu niedrig bestimmt sind. Dieses Anwachsen geht bei Temperaturen zwischen 100° und 170° Cels. sehr allmählich vor sich, so daß man in diesem Gebiete c_v fast als konstant ansehen kann, um von 170° Cels. an bis zur kritischen Temperatur = 187,8° Cels. schnell zuzunehmen.

Über die c_v-Werte oberhalb der kritischen Temperatur lassen sich ferner aus Tabelle IX folgende Schlüsse ziehen:

Die c_v-Werte für die kritische Temperatur sind höher als die aller höheren Temperaturen. Da nun für das kritische Volumen bei allen Temperaturen oberhalb der kritischen ein und derselbe c_v-Wert[1]) genommen wurde, der durch die experimentellen Untersuchungen von Herrn Dieterici als Mittelwert zwischen 187,8 und 240 zu 0,710 bestimmt ist, so muß der c_v-Wert für die kritische Temperatur notwendig größer als der Durchschnittswert 0,710, genommen zwischen 187,8 und 240° sein. Der Wert $c_v = 0{,}710$ scheint nur für die „Mitteltemperatur" etwa 214° Cels. ganz zutreffend zu sein; bei niederen Temperaturen ist er größer, bei höheren Temperaturen kleiner. Danach sind alle c_v-Werte der letzten Kolonne in Tabelle IX zu hoch berechnet. Denkt man daher diese Werte alle so weit erniedrigt, daß sie kleiner als die entsprechenden Werte der vorletzten Kolonne werden (es ist hierzu nur eine Änderung von etwa 0,03 cal. notwendig), so kann man die hier gefundenen Eigenschaften der c_v-Größen ganz allgemein auch so zusammenfassen:

Für alle Volumina haben die c_v-Größen ihr Maximum bei der kritischen Temperatur und werden von hier aus betrachtet kleiner sowohl mit höherer, als mit niederer Temperatur; der Abfall ist in der Nähe des Maximums ziemlich beträchtlich.

[1]) cf. pag. 40.

Will man dieses Resultat mathematisch einkleiden, so kann man auch sagen:

$$(2') \quad \begin{cases} \frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta^2} \text{ ist positiv bei } \vartheta < \vartheta_{\varkappa}. \\ \frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta^2} \text{ ist negativ bei } \vartheta > \vartheta_{\varkappa}. \end{cases}$$

Dieser Bedingung reiht sich sofort die schon in II, Formel (3) aufgestellte an die Seite:

$$(3') \quad \begin{cases} \frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} \text{ ist positiv bei } v < v_{\varkappa} = 4{,}53 \\ \frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} \text{ ist negativ bei } v > v_{\varkappa} \end{cases}$$

— eine Bedingung, der, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Vertikalreihen der c_v-Tabelle überblickt, die c_v-Werte in jeder Weise genügen, sobald man von kleinen Unregelmäßigkeiten, die die Berechnung der c_v-Größen mit sich bringt, absieht.

Weitere Fragen betreffs der spezifischen Wärmen, insbesondere die Frage nach dem c_v-Wert bei sehr großer Verdünnung oder bei sehr hoher Temperatur, deren Bestimmung für viele Substanzen ausgeführt ist, können auf Grund der bisher angestellten Messungen an C_5H_{12} nicht beantwortet werden.

IV.

Theoretische Folgerungen.

Wir haben uns bisher darauf beschränkt, rein rechnerisch aus dem für Isopentan vorliegenden Beobachtungsmaterial die Energiekurven nach der von Herrn Dieterici zuerst für Wasserdampf eingeschlagenen Methode zu berechnen und wollen nun daran gehen, die wichtigsten aus der Berechnung sich ergebenden Resultate zu diskutieren.

Die Energiekurven konstanter Temperatur zeigen alle das charakteristische Merkmal, daß sie bei kleinem Volumen stark wachsen, daß die Zunahme bei größerem Volumen allmählich kleiner wird, um schließlich in Null überzugehen und damit den Eintritt des idealen Gaszustandes anzuzeigen.

In mathematischen Ausdrücken sagt dies also: die Ausdehnungswärme ist stets positiv und konvergiert bei sehr großem v zu Null oder

$$\frac{\delta^2 U}{\delta v^2} \text{ ist stets negativ (I).}$$

Herrn Dietericis erste nach diesen Gesichtspunkten ausgeführten Berechnungen am Wasserdampf hatten genau das gleiche Verhalten der Energieisothermen für Wasser ergeben, allerdings nur in dem beschränkten Temperaturintervall, für welches Beobachtungen vorlagen.

Die hier ausgeführte Berechnung an Isopentan zeigt, daß auch für diesen Stoff sowohl unterhalb der kritischen

Temperatur wie bei dieser und auch oberhalb der kritischen genau das gleiche qualitative Verhalten eintritt.

Man kann also wohl vermuten, daß dies ein allgemeines charakteristisches Verhalten der Energieisothermen aller Stoffe ist.

Ein zweites prinzipielles Resultat der Berechnung ergibt sich aus der Untersuchung der Vertikalabstände der Energieisothermen bei konstantem Volumen, also der Werte von $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v = c_v$. Es ist ausdrücklich hervorgehoben, daß zwar den berechneten Werten dieser Größen eine große Unsicherheit anhaftet, aber trotz aller zahlenmäßigen Unsicherheit ist doch das eine qualitative Resultat sicher, daß c_v stets bei großem Volumen einen kleinen Wert hat, der mit abnehmendem Volumen zunimmt, bei $v = v_x$ ein Maximum zeigt, um dann wieder abzunehmen.

Der erste Teil dieses Resultats hatte sich auch bei Wasser in den Berechnungen von Herrn Dieterici gezeigt, der zweite Teil war durch Herrn Dietericis calorimetrische Beobachtungen und Herrn Reinganums Berechnungen teilweise bewiesen. Die hier neu ausgeführte Berechnung der Größe c_v zeigt das oben ausgesprochene Verhalten im ganzen Umfange. Mathematisch ausgesprochen sagt dieses Resultat:

II. $\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} = \frac{\delta (c_v)}{\delta v}$ ist positiv für $v < v_x$

negativ für $v > v_x$. —

Es fragt sich nun, ob und in welchem Maße die Zustandsgleichungen diesen Ergebnissen gerecht werden können.

Die Gleichung für die idealen Gase $p = \frac{R\vartheta}{v}$ erfüllt natürlich keine der gefundenen Bedingungen; denn sie gibt ja, wie bekannt ist, $(U)_\vartheta = \text{const.}$ und $c_v = \text{const.}$

Die Gleichung von van der Waals in der ursprünglichen Form

$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ läßt $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ berechnen und damit

$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \frac{a}{v^2}$, woraus für

(1) $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = -\frac{2a}{v^3}$ und

(2) $\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} = O$ folgt.

Vergleicht man diese aus der van der Waalsschen Gleichung gezogenen Folgerungen (1) und (2) mit den Beobachtungstatsachen I und II, so erkennt man:

Die van der Waalssche Zustandsgleichung stimmt wohl in dem Punkte mit den empirischen Tatsachen überein, daß die aus ihr berechenbare Ausdehnungswärme stets mit größer werdenden Volumen kleiner wird, um bei sehr großem v Null zu werden, d. h. den Gaszustand anzuzeigen; doch zeigt sich sofort eine prinzipielle Abweichung, sobald man die aus dieser Gleichung sich ergebende Folgerung für die Änderung der Ausdehnungswärme mit der Temperatur ins Auge faßt. Diese Größe stellt, wie wir sehen, die Änderung der Ausdehnungswärme mit der Temperatur oder auch die Änderung der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen mit dem Volumen oder endlich, wenn man sie durch den Faktor ϑ dividiert, die Änderung des Spannungskoeffizienten mit der Temperatur dar, da man schreiben kann:

$$\frac{d^2 U}{\delta v \delta \vartheta} = \frac{\delta}{\delta \vartheta}\left\{\frac{\delta U}{\delta v}\right\} = \frac{\delta}{\delta v}\left\{c_v\right\} = \vartheta \frac{\delta^2 p}{\delta \vartheta^2}.$$

Für alle diese Größen liefert die van der Waalssche Gleichung den Wert O; danach ist nach ihr $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ unabhängig von der Temperatur oder die van der Waalssche

Gleichung liefert Energieisothermen, die bei jeder Temperatur den gleichen Verlauf gegen einander haben, d. s. Kurven, die alle einander kongruent sind.

Die van der Waalssche Gleichung zeigt ferner c_v unabhängig vom Volumen oder die Werte der spezifischen Wärmen c_v sind bei bestimmter Temperatur überall gleich, einerlei, ob man sie bei einem kleinen oder großen spezifischen Volumen mißt. Endlich sagt, wenn man $\vartheta \frac{\delta^2 p}{\delta \vartheta^2} = O$ berücksichtigt, die van der Waalssche Gleichung aus, daß der Spannungskoeffizient bei festem Volumen, bei welcher Temperatur er auch beobachtet wird, überall der gleiche ist.

Diesen aus der Zustandsgleichung gezogenen Folgerungen entsprechen aber die unter II angeführten Beobachtungstatsachen in keiner Weise; denn nach diesen kann

$$\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} - \frac{d}{\delta \vartheta}\left\{\frac{\delta U}{\delta v}\right\} = \frac{d}{\delta \vartheta}(c_v) - \vartheta \frac{\delta^2 p}{\delta \vartheta^2}$$ nur für $v = v_z$

Null werden; in allen andern Gebieten ist diese Größe teils positiv (bei $v < v_z$), teils negativ (bei $v > v_z$).

Diese prinzipielle Abweichung der van der Waalsschen Gleichung von den Beobachtungstatsachen wird nicht ganz gehoben, auch wenn man dem Kohäsionsdruck eine Form gibt, wie sie van der Waals selbst später einführte:

$$\pi = \frac{a}{v^2} e^{\frac{\vartheta_z - \vartheta}{\vartheta_z}},$$ wo ϑ_z die kritische Temperatur bedeutet. Legt man diesen ‚erweiterten Wert' für den Kohäsionsdruck zugrunde, so ergibt sich aus

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2} e^{\frac{\vartheta_z - \vartheta}{\vartheta_z}}$$ als Wert für den Spannungs-

koeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v = -\frac{a}{v^2 \vartheta_x} e^{\frac{\vartheta_x - \vartheta}{\vartheta_x}}$, woraus für die Ausdehnungswärme folgt:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v - p = \frac{a}{v^2} e^{\frac{\vartheta_x - \vartheta}{v_x}} \left\{\frac{\vartheta}{\vartheta_x} + 1\right\} \text{ oder}$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \frac{a}{v^2} (\tau + 1) e^{1-\tau}, \text{ wenn man die reduzierte}$$

Temperatur einführt. Hiernach ergibt sich für

(1′) $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = -\frac{a}{v^3} e^{\frac{\vartheta_x - \vartheta}{\vartheta_x}} \left\{\frac{\vartheta}{\vartheta_x} + 1\right\}$ stets ein negativer Wert, so wie es die Bedingung I vorschreibt; einen negativen Wert erhält man aber auch, wenn man $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ nach der Temperatur differenziert:

(2′) $\frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta \delta v} = -\frac{a}{v^2 \vartheta_x^2} e^{\frac{\vartheta_x - \vartheta}{\vartheta_x}}$, und zwar ist dieser Ausdruck stets negativ, welche Temperatur und welches Volumen man auch wählt. Es erfüllt daher auch diese Gleichung von van der Waals nicht die Bedingung II.

Die von Clausius aufgestellte Zustandsgleichung $p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{\vartheta (v+\beta)^2}$ unterscheidet sich in der Form schon wenig von der zweiten van der Waalsschen Gleichung. Auch sie führt auf negative Werte sowohl für $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}$, als auch für $\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta}$:

(1″) $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = -\frac{2a}{\vartheta (v+\beta)^2}$ und

(2″) $\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} = -\frac{2a}{\vartheta^2 (v+\beta)^2}$. Danach leidet auch diese

Gleichung an denselben Mängeln wie die van der Waalssche.

In einer soeben erschienenen Arbeit[1]) zieht Herr Happel aus der Zustandsgleichung von van der Waals eine Folgerung, die übrigens van der Waals selbst schon früher diskutiert hat und zeigt, daß sie für viele ein- und mehratomige Substanzen wenigstens unterhalb der kritischen Temperatur annähernde Gültigkeit hat. Sie ist eine Umformung der van der Waalsschen Gleichung derart, daß statt der Größe $\frac{1}{v-b}$ die allgemeine Funktion f(v) eingeführt und die Größe a der van der Waalsschen Gleichung I. Art durch eine Funktion $F(\vartheta)$ ersetzt wird. Herr Happel nimmt hiernach b als eine von der Temperatur, a als eine von dem Volumen unabhängige Größe an:

(3) $p = R\vartheta f(v) - \frac{F(\vartheta)}{v^2}$. Aus dieser Gleichung folgt nun sofort für die Ausdehnungswärme:

$$(4)\quad \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta} = \vartheta\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v - p = -\left\{\frac{\vartheta F'(\vartheta) - F(\vartheta)}{v^2}\right\} = \frac{F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)}{v^2}.$$

Wollen wir diese Gleichung (4) nun an unsern empirischen Bedingungen I und II prüfen, so begegnen wir einer Schwierigkeit, die darin liegt, daß die Funktion $F(\vartheta)$ eine ganze allgemeine und damit eine unbestimmte ist. Aus den Berechnungen, die Herr Happel an verschiedenen Substanzen zur Prüfung seiner Zustandsgleichung (3) anstellte, ließ sich jedoch überall ersehen, daß der Zähler des rechtsstehenden Ausdruckes $F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$ stets eine positive Größe war. Nehmen wir danach, ohne an unsere Berechnungen in Teil II anzuknüpfen, auch für unsern Stoff

[1]) Annalen 1906, 12, pg. 374, Happel: Theorie und Prüfung der Zustandsgleichung.

C_5H_{12} $F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$ als positiv an, so wird notwendig $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}$ stets negativ $= -\frac{2}{v^3}(F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta))$ sein müssen; die obige Gleichung (3) würde danach in jeder Weise mit der Bedingung I in Übereinstimmung sein.

Die Prüfung dieser Gleichung an Bedingung II scheint jedoch unmöglich, da nach (4)

$\frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta \delta v} = -\frac{\vartheta}{v^2} F''(\vartheta)$ werden würde, und wir über den zweiten Differentialquotienten von $F(\vartheta)$ nach der Temperatur bestimmte Angaben zu machen nicht imstande sind.

Tabelle X: $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \psi(\vartheta)$ in cal.

v	ϑ=120°C	ϑ=160°C	ϑ=180°C	ϑ=187,8°C	ϑ=220°C
3	—	—	—	80,12	93,058
5	—	—	—	104,00	100,50
6	—	—	—	117,45	107,75
8	—	—	—	129,36	116,38
10	—	—	148,07	141,54	124,5
12	—	—	144,04	138,24	124,0
14	—	149	147,55	142,68	129,36
16	—	161,9	144,6	141,57	133,12
20	—	156,36	140,64	138,92	131,4
30	—	162,0	149,49	149,49	149,76
40	176,48	158,72	162,75	156,8	160,0
50	189,00	152,50	152,25	153,0	154,25
60	180,36	151,56	151,56	151,2	144,0
70	219,03	189,14	174,44	174,44	178,36
100	221,00	184,0	174,00	178,0	165,0
200	208,0	184,0	184,00	184,0	168,0

Wohl aber sind wir in der Lage, untersuchen zu können, ob und wie weit diese Formel für den von uns behandelten Stoff C_5H_{12} Gültigkeit haben kann.

Denn aus (4) folgt

(5) $v^2 \frac{\delta U}{\delta v} = F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$ oder

(5) $v^2 \frac{\delta U}{\delta v} = \psi(\vartheta)$, wenn ich $F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta) = \psi(\vartheta)$

setze. Lasse ich jetzt ϑ konstant, d. h. betrachte ich die Werte der Ausdehnungswärmen in den jeweiligen Vertikalspalten der Tabelle VI, so muß in jeder Reihe nach dieser Gleichung (5) der Ausdruck

$$v^2 \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta} = \text{const. sein.}$$

In der vorstehenden Tabelle sind für einige Temperaturen diese Werte, in cal. angegeben, zusammengestellt.

Betrachtet man diese Größen bei Temperaturen unterhalb der kritischen, so erkennt man, daß sie nahezu konstant sind — denn 1 bis 8 cal. Unterschied liegen innerhalb des Bereiches der Beobachtungsfehler, da der kleine Ausdruck $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta}$ mit einem verhältnismäßig großen Faktor v^2 zu multiplizieren ist. Eine erheblichere Abweichung zeigt sich bei Voluminis von 70 cm^3 an, doch sind auch diese Abweichungen von dem ungefähren Mittelwert nicht so groß, daß sie nicht durch Ungenauigkeiten in den $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta}$-Werten, die ja in diesen Gebieten mit einem besonders großen Faktor multipliziert sind, hervorgebracht sein könnten.

Wir können danach sagen, daß auch für Isopentan wenigstens unterhalb der kritischen Temperatur die von Herrn Happel aufgestellte Zustandsgleichung angenäherte Gültigkeit hat.

Zu diesem Verhalten der $v^2 \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_{\vartheta}$-Werte stehen im auffallenden Gegensatz die Zahlenreihen für die kritische Temperatur 187,8 Celsius und die Temperatur 220°, und Herr Happel, sowie auch van der Waals, haben ja auch, wie bereits erwähnt, ausdrücklich hervorgehoben, daß von der kritischen Temperatur an bis hinauf zu

höheren diese Formel nicht mehr anwendbar sei. Aus diesen $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werten ersieht man, daß sie bei höheren Temperaturen nicht mehr konstant sind, sondern mit größer werdendem Volumen ansteigen.

Diese Tatsachen liefert unsere Berechnung in Tabelle X. Weitere positive Schlüsse läßt sie nicht zu, namentlich aus dem Grunde, weil unterhalb der kritischen Temperatur die Werte für den Zweiphasenzustand fehlen.

Aus dem in Figur IV angedeuteten Verlauf der Energieisothermen in dieser Phase — der durchaus kein ganz willkürlicher ist, da die Kurven immer in einen bestimmten Punkt des Sättigungsastes der Flüssigkeit einmünden müssen — läßt sich jedoch mit ungefährer Sicherheit schließen, daß auch unterhalb der kritischen Temperatur die Werte $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ bei kleinem Volumen kleiner sind als bei großen, daß also auch bei Temperaturen unterhalb der kritischen die Werte $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ mit dem Volumen wachsen. Hierzu kommt, daß in den berechenbaren Gebieten von $\vartheta < \vartheta_x$ sich die entsprechenden Werte von $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ bei $\vartheta > \vartheta_x$ auch nahezu als konstant erweisen. Wir gehen daher vielleicht nicht fehl, wenn wir annehmen, daß $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ längs einer Isotherme nie konstant sein kann, daß also der Ausdruck $\gamma'(\vartheta)$ auch eine Volumenfunktion ist.

Halten wir an der letzten Annahme fest, so sind wir dadurch in der Lage die prinzipielle Frage:

„Kann die van der Waalsche Konstante a eine bloße Temperaturfunktion sein?“

sofort zu beantworten: Aus der Ausdehnungswärmen-

berechnung beim Isopentan müssen wir folgern, daß a auch eine Volumenfunktion ist — allerdings nur unter der Bedingung, daß wir b, die Funktion des Kernvolumens, als nur abhängig vom Volumen betrachten.

Da wir nun aber anderseits sahen, daß die $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ nicht so genau ermittelt werden konnten, daß nicht große Unregelmäßigkeiten bei der Bildung des Ausdruckes $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ eintraten, so ließe sich vielleicht auch der Fall denken, daß die $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Werte bei kleinen Volumen durch besondere Ungenauigkeit die Abweichung der $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)$-Größen von einem konstanten Mittelwert hätten veranlassen können. Legt man diese Erwägung zugrunde, so hat man natürlich die obige Annahme fallen zu lassen und einfach das Gesetz von Herrn Happel als für unsern Stoff gültig zu betrachten. Nach dieser Annahme würde man allen Größen längs einer „Isotherme“ in Tabelle X denselben mittleren Wert beizulegen haben, und man könnte nun auf einem umgekehrten Wege untersuchen, ob die $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$-Größen, deren Ungenauigkeiten allein die der $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$-Größen mit sich brachten, eine solche Änderung zuließen. Auf diese Weise würde man eine zweite prinzipielle Frage lösen können:

„Ist es möglich, unter Zugrundelegung der aus der Happelschen Zustandsgleichung sich ergebenden Folgerung $\frac{\delta U}{\delta v} = \frac{\varphi(\vartheta)}{v^2}$ die Werte für den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\delta p}{\delta \vartheta}\right)_v$ genauer zu ermitteln, als es bisher durch Beobachtung und Berechnung möglich war?“

Beide Fragen schließen sich gegenseitig aus; sie sind aber beide von prinzipieller Bedeutung für das Problem der Zustandsgleichung: Die Beantwortung der ersten Frage liefert eine Eigenschaft des Kohäsionsdruckes; die Bejahung der zweiten Frage aber würde Auskunft über den Spannungskoeffizienten geben, auf dessen grundlegende Bedeutung für alle Versuche, eine Zustandsgleichung zu bilden, bereits mehrfach hingewiesen ist, und dessen genauer Ermittelung im Grund genommen die ganzen Berechnungen der U-Funktion gewidmet sind. Es würde sich daher wohl verlohnen, eine nachträgliche „Rück"-berechnung in der oben beschriebenen Art vorzunehmen — selbst auf die Verantwortung hin, daß man bei dieser Berechnung auf ein negatives Resultat kommen sollte.

Hinweisen wollen wir endlich noch auf die Berechnug der ϱ-Größen, die sich auch aus dieser Gleichung von Herrn Happel ergibt: Nach der in I bereits erwähnten Definition der ‚inneren' Verdampfungswärmen

$\varrho \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta \cdot dv$, worin v_1 und v_2 die Sättigungsvolumen bei einer bestimmten Temperatur sind, ergibt sich indem man den Happelschen Wert für $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ einsetzt:

$\varrho \int_{v_1}^{v_2} \frac{\psi(\vartheta)}{v^2} dv = \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) \psi'(\vartheta)$ oder, indem ich die Dichten in den beiden Sättigungszuständen einführe: $\frac{\varrho}{d_2 - d_1} = F(v) - \vartheta F'(\vartheta)$; der rechtsstehende Ausdruck ist hiernach wiederum derselbe, den wir oben mit $\psi(\vartheta) = v^2 \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ bezeichneten: es muß danach

$\frac{\varrho}{d_2 - d_1} = v^2 \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ oder gleich dem Mittelwert der in den Vertikalspalten stehenden Größen der Tabelle X bei einer bestimmten Temperatur sein, da ja das v^2 im rechtsstehenden Ausdruck jede beliebige Größe haben kann.

Man wäre so imstande, da die ϱ-Werte in Teil I genau bestimmt, die Sättigungsvolumina durch die Youngschen Messungen bekannt sind, einen zweiten Ausdruck für den Mittelwert von $v^2 \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ bei irgend einer Temperatur — allerdings nur unterhalb der kritischen — zu berechnen[1]).

Wir haben den Versuch gemacht, unsere empirischen Ergebnisse an einigen Zustandsgleichungen zu prüfen und sind im allgemeinen zu dem Resultate gekommen, daß diese fast alle den empirischen Bedingungen, die wir mit I und II formulierten, nicht genügten. Da andere Zustandsgleichungen, wie die von Herrn Dieterici und Herrn Reinganum zu komplizierter Form sind, als daß man sie an diesen Bedingungen genau prüfen könnte, übergehen wir sie und folgern jetzt, wie wir schon in der Einleitung andeuteten:

Da die von uns betrachteten Zustandsgleichungen nicht mit den Bedingungen, die eine empirische Berechnung der inneren Energie vorschreibt, in Übereinstimmung sind, scheint es rationell zu sein, nach einer, von den bisherigen aufgestellten Theorien der Zustandsgleichung gänzlich unabhängigen, rein empirischen Gleichung für die Ausdehnungswärme, beziehungsweise die Energieisothermen zu suchen, um gestützt auf diese Rückschlüsse auf die Zustandsgleichung, speziell auf den Kohäsions-

[1]) Hierauf machte übrigens auch van der Waals in der angegebenen Stelle und Herr Happel aufmerksam (pg. 374).

druck zu machen. Denn hält man die Form der van der Waalsschen Gleichung I fest, — ohne spezielle Schlüsse über den Kohäsionsdruck, wie sie Herr Happel einführte, anzuwenden:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \pi, \text{ so wird}$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \vartheta \frac{\delta p}{\delta \vartheta} - p = \pi - \vartheta \frac{\delta \pi}{\delta \vartheta} \text{ und}$$

$$\left(\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta}\right) = \vartheta \frac{\delta^2 p}{\delta \vartheta^2} = -\vartheta \frac{\delta^2 \pi}{\delta \vartheta^2}.$$

Würde man nun für die Ausdehnungswärme $\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ eine empirische Formel finden, die den empirischen Tatsachen und numerischen Größen vollauf Rechnung trägt, so würde man eine Differentialgleichung sowohl für den Druck p wie auch für den Kohäsionsdruck π haben, deren Lösung eine weitere Aufgabe wäre.

Der erste Versuch, auf diese Weise das Problem der Zustandsgleichung zu fördern, ist von Herrn Reinganum, wie wir bereits in der Einleitung bemerkten, gemacht worden. Herr Reinganum findet für Isopentan die empirische Formel

$a + \varkappa \frac{\delta a}{\delta \vartheta} = \text{const.}$; worin a entsprechend der Konstanten a in der van der Waalsschen Gleichung den Wert

$v^2\left(\vartheta \frac{\delta p}{\delta \vartheta} - p\right) = v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ und $\varkappa$ und const. Konstanten sind. Integriert man diese Gleichung, so kommt man auf die Form

$$a = \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta v^2 = f(v) e^{-\frac{\vartheta}{\varkappa}} + \text{const.} \text{ oder indem } f(v) \text{ von}$$

Herrn Reinganum zu

$f(v) = a\sqrt{1 - \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2}} - d$ bestimmt würde:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \frac{1}{v^2}\left\{(a\sqrt{1 - \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2}} - d)\, e^{-\frac{\vartheta}{\varkappa}} + \text{const.}\right\}$$

Hierin sind die Konstanten

$a = 10^{10} \cdot 5{,}544$
$b = \quad 6{,}164$
$c = \quad 9{,}943$
$d = \quad 2{,}356 \cdot 10^{10}$

zu setzen und $\varkappa = 48{,}7$
$\text{const.} = 3286 \cdot 10^3$

Prüft man diese Gleichung auf die Bedingung II hin, so zeigt sich $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}$ für $v = v_\varkappa = O$ und ist negativ oberhalb $v_\varkappa$, positiv unterhalb $v_\varkappa$ — und zeigt damit eine genaue Übereinstimmung mit den Tatsachen.

Ob $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}$ nach dieser Formel stets negativ sein wird, ist schwer zu entscheiden, da die Bildung dieses Ausdruckes durch die Differentiation von $f(v)$ auf eine sehr komplizierte Gleichung führt.

Da aber das Zahlenmaterial, dessen sich Herr Reinganum bei der Aufstellung einer Gleichung für die Ausdehnungswärme bediente, nur ein beschränktes war — es bezog sich, wie bereits erwähnt, nur auf eine Isotherme, die etwas oberhalb der kritischen lag —, so hat die Reinganumsche Gleichung auch nur für ein ganz beschränktes Gebiet Gültigkeit, und in der Tat zeigte sich schon bei den Energieisothermen 170° Cels. eine Abweichung von etwa 15 cal. von den aus den Beobachtungen sich ergebenden Zahlenwerten.

Wie haben in dieser Arbeit nun die U-Werte für alle Gebiete, soweit sie genau berechenbar waren, zusammengestellt. Es ist danach die Aufgabe einer weiteren Untersuchung, auf Grund dieser Werte die von Herrn

Reinganum aufgestellte Formel so zu erweitern oder zu ändern, daß den Energieisothermen in allen Gebieten Rechnung getragen wird.

Hat man eine solche Gleichung gefunden, so wird man auch sofort die Frage, ob die von der Waalssche Größe a nur eine Temperaturfunktion ist, die wir wie wir bei der Diskussion der Gleichung von Herrn Happel sahen, nur halb auf Grund des unzureichenden Beobachtungsmaterials zu lösen imstande waren, in vollem Umfange beantworten können, da wir dann auch die U-Werte für den Zweiphasenzustand berechnen können.

Eine weitere Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung wird es dann sein, zu untersuchen, ob auch bei andern Stoffen eine ähnliche Gleichung für die Abhängigkeit dieser U-Größen von der Temperatur und dem Volumen auffindbar ist. Erst dann wird man entscheiden können, ob es möglich ist, durch diese Methode das Problem der Zustandsgleichung im gangen Umfange zu lösen.

Zum Schlusse freue ich mich, Gelegenheit zu haben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dieterici, der mir während der Arbeit in reichem Maße Anregung zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Lebenslauf.

Am 19. November 1884 wurde ich, Rudolf, Franz Karl Martin Friedrich Wilhelm Kleiminger, als Sohn des Pastors Ludwig Kleiminger und seiner Frau Emma, geb. Meltzer, zu Neustadt in Mecklenburg geboren. Meine erste Schulbildung erhielt ich in der Bürger- und Realschule in Teterow; kam dann Ostern 1897 auf das Gymnasium zu Doberan, das ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Alsdann wandte ich mich, um Mathematik und Physik zu studieren, nach Tübingen. Dort hörte ich die Herren Professoren von Brill, Maurer, Paschen, von Stahl und Waitz. Im dritten und vierten Semester war ich in Halle und hörte bei den Herren Professoren Bernstein, Dorn, Eberhard, Schmidt, Wangerin; in dieser Zeit machte ich die physikalischen Praktika durch. Im fünften Semester wandte ich mich wieder nach Tübingen, und bezog im 6. Semester die Universität Rostock. Hier hörte ich bei den Herren Professoren Dieterici, Falkenberg, Martens, Seeliger, Staude.

Allen meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. Dieterici, bin ich zu tiefem Danke verpflichtet.